

02910.000094

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

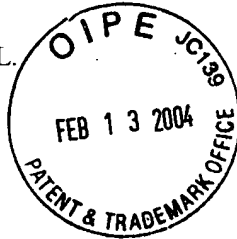
In re Application of:

SATOSHI MATSUNAGA ET AL.

Application No.: 10/680,102

Filed: October 8, 2003

For: TONER, METHOD FOR FORMING
A FULL-COLOR IMAGE, AND
PROCESS CARTRIDGE



Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: Not Yet Assigned

February 12, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

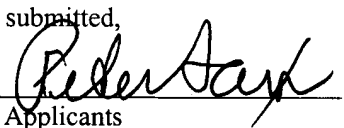
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed certified copies
of the following foreign applications:

2003-021803, filed January 30, 2003

2003-297410, filed October 10, 2002

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at
(212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: January 30, 2003

Application Number: JP 2003-021803

Applicant(s): CANON KABUSHIKI KAISHA

Dated this 28th day of October 2003

**Commissioner,
Japan Patent Office**

Yasuo IMAI (Seal)

Certificate Issuance No. 2003-3088836

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 1 8 0 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 2 1 8 0 3]

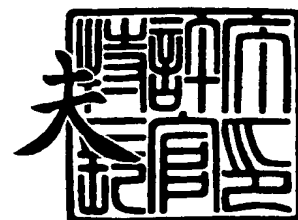
出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 226545

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/00

【発明の名称】 トナー

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 松永 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 石井 篤史

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085006

【弁理士】

【氏名又は名称】 世良 和信

【選任した代理人】

【識別番号】 100100549

【弁理士】

【氏名又は名称】 川口 嘉之

【連絡先】 0 3 - 3 6 6 9 - 6 5 7 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100106622

【弁理士】

【氏名又は名称】 和久田 純一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066073

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、

(a) トナーの温度 1 2 0 ℃における 2 0 0 g の荷重を加えた際の変形量 (R₂₀₀) が 4 5 ～ 7 5 % であり、

(b) トナーの温度 1 2 0 ℃における 5 0 0 g の荷重を加えた際の変形量 (R₅₀₀) が 6 5 ～ 8 5 % であることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法において形成される静電荷像の現像に用いるトナー及び該トナーを使用するフルカラー画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、フルカラー複写機は、4 つの感光体とベルト状転写体を用い、各感光体上にそれぞれ形成された静電荷像をシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを用い現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しストレートパス間で転写後、フルカラー画像を形成する方法や、感光体に対向した転写体表面に静電気力やグリッパーの如き機械的作用により転写材を巻き付け、現像－転写工程を 4 回実施することでフルカラー画像を得る方法が用いられている。

【0 0 0 3】

また、フルカラー複写機用トナーでは、加熱加圧定着工程で各トナーが充分混色することが色再現性の向上やオーバーヘッドプロジェクター (OHP) 画像の透明性の観点から求められている。

【0 0 0 4】

フルカラー複写機用トナーは、上述した理由から一般の白黒複写機用トナーと比較するとシャープメルト性を有する低分子量結着樹脂が用いられてきたが、低分子量結着樹脂を用いると加熱加圧定着工程でトナーが溶融した際、耐高温オフセット性に問題を生じ易い。

【0005】

定着時の耐高温オフセット性を向上させる目的でポリエチレンワックスやポリプロピレンワックス等が離型剤としてトナーに添加されるが、低分子量結着樹脂を使用するフルカラー用トナーでは、加熱加圧定着工程で結着樹脂が完全に溶融するため離型剤の効果が十分に発揮されないことから、高温オフセットを防止するためにオイルを使用することになる。

【0006】

しかし、オイルを使用すると定着時の画像におけるオイルズジが問題となることがある。

【0007】

そこで、懸濁重合法を用いワックスをトナー粒子に内包化させることにより、定着オイルを使用しないトナー及び画像形成法が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

【0008】

しかし、これらのトナーや方法では、定着画像上へのオイルズジは抑制されるものの、トナーにワックスを大量に内包化させる必要があり、且つスチレン-アクリル樹脂を主成分とするバインダーを使用するため、定着画像表面に凹凸が生じやすく、結果的にOHPの透過性が低下する。

【0009】

また、定着器のニップ部において特定の溶融挙動を示すトナーが提案されている（例えば、特許文献3参照）。

【0010】

しかし、このトナーは、加熱加圧定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性が充分満足できるものではない。

【0011】

また、特定の粘弾性特性を示すトナーが提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。

【0012】

しかし、このトナーは、OHP の透明性に関して充分満足できるものではない。

【0013】

また、特定のワックスを含有するトナーが提案されている（例えば、特許文献 5～7 参照）。

【0014】

しかし、このトナーは、OHP 定着画像の透明性に関して充分満足できるものではない。

そこで、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着において、オフセットの発生が抑制されているトナーであり、かつ、OHP 定着画像の透明性に優れているトナーの提供が望まれている。

【0015】

【特許文献 1】

特開平 8-314300 号公報

【特許文献 2】

特開平 8-50368 号公報

【特許文献 3】

特開平 10-39538 号公報

【特許文献 4】

特開 2001-75305 号公報

【特許文献 5】

特開 2002-14488 号公報

【特許文献 6】

特開 2002-14489 号公報

【特許文献 7】

特開 2002-40712 号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下為されたものであり、上述の問題点を解決したトナーを提供することを課題とする。また、本発明は、このような問題点を解決したトナーを用いたフルカラー画像形成方法も提供することを課題とする。

【0017】

ここで、上記トナーについて詳しく述べるとすれば、本発明は、多量のオイルを塗布することなく、またはオイルを全く塗布することなく定着し得るトナーを提供することである。

【0018】

また、本発明は、OHPでの透明性が良好で且つ二次色の混色性が良好な色再現範囲が広いトナーを提供することである。

【0019】

また、本発明は、低温定着性に優れ且つ耐高温オフセット性に優れた非オフセット温度領域の広いトナーを提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、加熱時のトナーの変形量を最適化することにより、上記課題を解決するトナーが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0021】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

- (1) 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、
 - (a) トナーの温度 120℃における 200 g の荷重を加えた際の変形量 (R₂₀₀) が 45～75%であり、
 - (b) トナーの温度 120℃における 500 g の荷重を加えた際の変形量 (R₅₀₀) が 65～85%であることを特徴とするトナー。

【0022】

【発明の実施の形態】**<本発明のトナーについて>**

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有し、トナーの温度 120℃における 200 g の荷重を加えた際の変形量 (R₂₀₀) が 45～75%であり、トナーの温度 120℃における 500 g の荷重を加えた際の変形量 (R₅₀₀) が 65～85%であるトナーである。

【0023】

本発明において、上記変形量 (R₂₀₀) は 45～75%であり、好ましくは 50～70%であり、更に好ましくは 55～67%である。変形量 (R₂₀₀) が 45%未満となる場合には、定着画像のグロスを均一化することが困難となり、OHP 画像の透明性も悪化する場合があり、変形量 (R₂₀₀) が 75%を超える場合には、トナーの溶融・変形が過剰となり非オフセット温度領域は狭くなる場合があるからである。

【0024】

また、本発明において、上記変形量 (R₅₀₀) は 65～85%、好ましくは 70～83%であり、更に好ましくは 75～80%である。変形量 (R₅₀₀) が 65%未満となる場合には、定着画像のグロスを均一化することが困難となり、OHP 画像の透明性も悪化する場合があり、変形量 (R₅₀₀) が 85%を超える場合には、トナーの溶融・変形が過剰となり非オフセット温度領域は狭くなる場合があるからである。

【0025】

本発明において、上記変形量 (R₂₀₀) と変形量 (R₅₀₀) の比 (R₅₀₀/R₂₀₀) は、1.1～1.5、好ましくは 1.15～1.45であり、更に好ましくは 1.2～1.4であるとよい。比 (R₅₀₀/R₂₀₀) が 1.1 未満となる場合には、OHP の定着画像の透明性が悪化する場合あり、比 (R₅₀₀/R₂₀₀) が 1.5 を超える場合には、定着画像のグロスを制御することが困難となる場合があるからである。

【0026】

本発明は、上記のようにトナーの変形量を規定する。

【0027】

ここで、トナーの変形量の測定は以下のように行う。

【0028】

トナーの成型は、5～5.5 gのトナーを錠剤成型器により400 kgfの圧力で2分間加圧することで、直径25 mm、高さ10～11 mmの円柱状試料に成型する。測定装置は、PTFEコートしたSUS製の直径25 mm平行プレート装着したARES（粘弾性測定装置、レオメトリック社製）を使用する。

【0029】

トナーの成型試料を平行プレート上に設置し、治具温度を120℃に制御して、試料の温度が120℃に達したことを確認後、試料の高さ(gap)を10.000 mmに調整する。Multiple Extension Mode TestのRate Mode Testを選択し、Rate=-0.5 mm/sでトナー成型試料を圧縮し、試料の高さ(gap)とNormalの関係を測定する。

【0030】

Normalが200 gでの試料の高さ(gap)をG₂₀₀ (mm) とすると、下記式からトナー変形量(R₂₀₀)を算出できる。

【0031】

【数1】

$$R_{200} = \frac{10.000 - G_{200}}{10.000} \times 100$$

同様にして、Normalが500 gでの試料の高さG₅₀₀を用いることにより、トナー変形量(R₅₀₀)を測定することができる。

【0032】

本発明において、上記のような所望の性能を有するトナーを得るのに、任意の粉碎・分級システムを用い（該システムの詳しい内容は、以下で記載する）、その結果得られる中粉体を使用することが有効であることを本発明者らは確認した。

【0033】

また、本発明のトナーにおいて、上記した要件に加え、以下に記載する各要件も満足させると、より好ましいトナーとすることができる。

【0034】

本発明において、トナーは、温度120℃において20～100gの離型荷重を示し、かつ、ワックスは、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時のDSC曲線において、温度60～120℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有するとよい。より好ましくは、トナーが、30～80gの離型荷重を示し、かつ、ワックスが、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時のDSC曲線において、温度70～110℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有し、更に好ましくは、トナーが、40～70gの離型荷重を示し、かつ、ワックスが、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時のDSC曲線において、温度75～100℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有するとよい。ワックスが、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時のDSC曲線において、温度60～120℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有さない場合には、トナーの離型荷重によらずオフセットを防止するために多量のオイルが必要となる場合があるからである。また、離型荷重が20g未満で、かつ、ワックスが、温度60～120℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有さない場合には、トナーの耐高温オフセット性が悪化する場合があり、離型荷重が100gを超え、かつ、ワックスが、温度60～120℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有さない場合には、トナーと定着部材との接着強度が強くなりすぎ、巻きつきオフセットが発生しやすくなる場合があり、これらいずれの場合もオフセットを防止するために多量のオイルが必要となるからである。

【0035】

尚、本発明で規定する物性の測定方法は、以下、実施例の箇所でまとめて記載する。

【0036】

次に、本発明のトナーに含有される結着樹脂について説明する。

【0037】

本発明のトナーに含有される結着樹脂は、全樹脂成分を基準にして（A）ポリエステル樹脂成分、（B）ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニット有するハイブリッド樹脂成分、または（C）（A）と（B）との混合物を、50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上含有する樹脂を使用するのが好ましい。上記の含有量が50質量%未満となる場合には、トナーの変形量を制御することが困難となり非オフセット温度領域は狭くなる場合があるからである。

【0038】

結着樹脂の材料について説明する。

【0039】

結着樹脂におけるポリエステル樹脂成分あるいはハイブリッド樹脂成分のポリエステルユニットは、アルコールとカルボン酸、カルボン酸無水物、又はカルボン酸エステル等を原料モノマーとして使用できる。

【0040】

具体的には、2価アルコール成分としては、例えばポリオキシプロピレン（2．2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（3．3）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2．0）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（2．0）-ポリオキシエチレン（2．0）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（6）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンの如きビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4-ブテンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加

ビスフェノール A が挙げられる。

【0041】

3 価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0042】

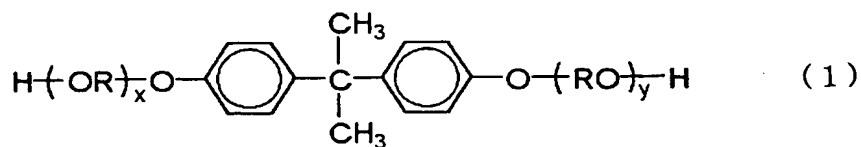
カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6～12 のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0043】

尚、上記の中でも、特に、下記一般式 (1) で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、2 価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0044】

【化 1】



（式中、R はエチレン又はプロピレン基を示し、x, y はそれぞれ 1 以上の整数であり、かつ x + y の平均値は 2～10 である。）

本発明のトナーに含有される結着樹脂において、「ハイブリッド樹脂」とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと（メタ）アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニット、あるいは、（メタ）アクリル酸の如きカルボン酸基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応あるいは、縮合重合反応によって形成されたものである。

【0045】

ハイブリッド樹脂成分の存在は、 ^{13}C -NMR測定により確認することができる。 ^{13}C -NMRスペクトルの分解能を阻害する磁性体を含有する磁性トナーでは、トナーを濃塩酸水溶液中に添加して室温で70～80時間攪拌することにより磁性体を溶解したものを測定試料とし測定することができる。また、カーボンブラック、有機顔料を含有するトナーは、そのまま測定試料とすることができる。以下表1にビニル系重合体としてスチレンとアクリル酸エステルを用いた場合の ^{13}C -NMR測定結果の一例を示す。

【0046】

【表1】

	新たに検出された シグナル	脂肪族ジカルボン酸の カルボキシル基のシグナル		アクリル酸エステルの カルボキシル基のシグナル
	約168ppm	約172ppm	約174ppm	約176ppm
ポリエステル	—	○	○	—
ビニル系重合体	—	—	—	○
ハイブリッド樹脂	○	○	○	○

本発明のトナーにおいて、ハイブリッド樹脂成分のビニル系重合体ユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-

ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジャ‘ルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0047】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸

エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α , β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α , β -不飽和酸無水物、該 α , β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0048】

さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0049】

本発明でいう結着樹脂のハイブリッド樹脂成分におけるビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。この場合用いられる架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

【0050】

芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレート、メタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコ

ール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0051】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0052】

本発明ではビニル系重合体成分及び／又はポリエステル樹脂を構成する成分中に、両樹脂の成分と相互に反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系重合体と反応し得るものとしては、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0053】

本発明ではビニル系重合体ユニットの分子量分布を調整するために、分子量調整剤を用いることが好ましい。分子量調整剤としては、一般的にRSH(R:アルキル基)で表されるメルカプタン類、たとえばt-ドデシルメルカプタンなど、あるいは、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、 α -メチルスチレンオリゴマー類等が挙げられる。

【0054】

ビニル系重合体ユニットとポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0055】

本発明のビニル系重合体ユニットを製造する場合に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-クミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチ

ルパーオキシネオデカノエイト、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエイト、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート、*t*-アミルパーオキシ 2-エチルヘキサノエイト、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

【0056】

次に、本発明の結着樹脂に用いられるハイブリッド樹脂の製造方法を説明する。

以下の (1) ~ (6) に示す製造方法等で本発明のハイブリッド樹脂が製造できる。

(1) ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂をそれぞれ製造後にブレンドする方法である。ブレンドは有機溶剤（例えば、キシレン）に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。尚、ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行って合成されるエステル化合物を用いることができる。

(2) ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はビニル系重合体ユニット（必要に応じてビニル系モノマーも添加できる）とポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）及び／またはポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

(3) ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂はポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系モノマー及び／またはビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。

(4) ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加することによりハイブリッド樹脂が製造される。

この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

(5) ハイブリッド樹脂を製造後、ビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加して付加重合及び／又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体及び／又はポリエステルが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂は上記（2）～（4）の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

(6) ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0057】

上記（1）～（5）の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び／またはポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0058】

本発明のトナーにおいて、ハイブリッド樹脂成分のビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットの比（ビニル系重合体ユニット／ポリエステルユニット）は、質量換算で1.5以下、好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.8以下であるとよい。比（ビニル系重合体ユニット／ポリエステルユニット）が1.5を超える場合には、トナーの変形量を制御することが困難となりOHP透過性が悪化する場合があるからである。

【0059】

結着樹脂の態様として上記（C）として説明した混合物の具体例としては、ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂との混合物、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体との混合物、ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、ポリエステル樹脂、ハイブリッド樹脂及びビニル系共重合体との混合物等が挙げられる。

【0060】

また、本発明のトナーにおいて、上記した要件に加え、以下に記載する各要件

も満足させると、さらに好ましいトナーとすることができる。

【0061】

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を全樹脂成分基準で 5～50 質量%、好ましくは 10～40 質量%、更に好ましくは 15～30 質量%含有するとよい。テトラヒドロフラン (THF) 不溶分が 5 質量%未満となる場合には、トナーの離型強度が 20 g 未満となる場合があり、50 質量%を超える場合には、トナーの変形量を制御することが困難となることがあるからである。

【0062】

また、本発明のトナーにおいて、トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 3000～20000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 5～3000 であるとよい。より好ましくは、分子量 5000～15000 の領域にピークを有し、比 (M_w/M_n) が 10～250 となる場合であり、更に好ましくは、分子量 7000～13000 の領域にピークを有し、比 (M_w/M_n) が 20～100 となる場合である。分子量 3000～15000 の領域にピークを有さない場合、又は比 (M_w/M_n) が 5 未満あるいは 3000 を超えるいずれの場合においてもトナーの変形量を制御することが困難となるからである。

【0063】

本発明のトナーに含有されるワックスは、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックス、ポリエチレン系ワックス及びこれらのワックスに水酸基を導入したワックスのいずれかから選択されるものであるが、好ましくはパラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックス、ポリエチレン系ワックスであり、これらのワックスは GPC で測定されるメインピーク分子量 (M_p) が 300～20000 であり、比 (M_w/M_n) が 1.0～2.0 であるとよい。より好ましくは、 M_p が 500～15000 であり、比 (M_w/M_n) が 1.1～1.8 であり、更に好ましくは、 M_p が 700～10000 であり、比 (M_w/M_n) が 1.2～1.5 である。 M_p が 300 未満、比 (M_w/M_n) が 1.0 未満となる

場合にはトナー粒子におけるワックスの分散粒径が小さくなりすぎ、 M_p が20000を超える、比 (M_w/M_n) が20を超える場合には分散粒径が大きくなりすぎ、いずれの場合でもワックスの分散粒径を制御することが困難であり、高温オフセットを防止するために多量のオイルが必要となる場合があるからである。

【0064】

また、本発明のトナーは、30 mg KOH/g 以下の酸価を有するものであるとよい。より好ましくは、5～25 mg KOH/g の酸価を有する場合であり、更に好ましくは10～20 mg KOH/g の酸価を有する場合である。酸価が30 mg KOH/g を超える場合には、定着時にトナー粒子に含有されるワックスの分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持することが困難となり、高温オフセットを防止するために多量のオイルが必要となる場合もあるからである。

【0065】

また、本発明のトナーにおいて、トナーの重量平均粒径は4～10 μm であり、トナー粒度分布において、重量平均径10.2 μm 以上の粒子が50体積%未満であると好ましい。より好ましくはトナーの重量平均粒径が5～8 μm であり、重量平均径10.2 μm 以上の粒子が30体積%未満となる場合であり、更に好ましくはトナーの重量平均粒径が5.7～7 μm であり、重量平均径10.2 μm 以上の粒子が10体積%未満となる場合である。トナーの重量平均粒径が5 μm 未満となる場合には、帯電安定化が低下し、カブリやトナー飛散が発生する場合があるからであり、トナーの重量平均粒径が10 μm を超える場合には、ハーフトーン部の再現性が低下する場合があるからである。

【0066】

また、本発明のトナーにおいて、3 μm 以上の粒子の平均円形度が0.95以上であり、円形度0.950以上の粒子を個数基準の累積で70%以上含有するのが好ましい。より好ましくは平均円形度が0.955以上であり、円形度0.950以上の粒子を個数基準の累積で75%以上含有する場合であり、更に好ましくは平均円形度が0.96以上であり、円形度0.950以上の粒子を個数基準の累積で80%以上含有する場合である。平均円形度が0.95未満となり、

円形度 0.950 以上の粒子を個数基準の累積で 70% 未満含有する場合には、トナーの転写性は改善されないばかりでなく、転写されたトナー粒子の積層状態が不均一になりやすくこの状態で定着するとトナー粒子の飛散、不均一なグロス、OHT 透過性の低下等の問題を生じる場合があるからである。

【0067】

本発明のトナーは、有機金属化合物を添加することもでき、これらの有機金属化合物は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸からなる一群の化合物から選択される芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることが好ましい。その金属としては、2 価以上の金属原子が好ましい。2 価の金属として Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{2+} , Cu^{2+} 等が挙げられる。中でも 2 価の金属としては、 Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zr^{2+} , Sr^{2+} が好ましい。3 価以上の金属としては Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} 等があげられる。中でも好ましいのは Al^{3+} , Cr^{3+} であり、特に好ましいのは Al^{3+} である。

【0068】

上記有機金属化合物の具体例として、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物が特に好ましいものとして挙げられる。

【0069】

また、この芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物の製造方法としては、例えば、オキシカルボン酸及びアルコキシカルボン酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、2 価以上の金属原子を溶解している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液の pH を調整し、室温まで冷却した後、ろ過水洗することにより該化合物を合成することができる。ただし、この合成方法だけに限定されるものではない。

【0070】

本発明のトナーにおいて、上記有機金属化合物はトナーの結着樹脂基準で 5 質量部以下添加することがきる。より好ましくは 0.1 ~ 1 質量部添加する場合であり、更に好ましくは 0.2 ~ 0.8 質量部添加する場合である。上記添加量が

5 質量部を超えると、トナーの変形量が制御することが困難となる場合があるからである。

【0071】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナー粒子は、磁性体を含む。その場合、磁性体は着色剤としての機能を有していてもよい。磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0072】

磁性材料としては、四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、三二酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛 (ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄カドミウム (CdFe_2O_4)、酸化鉄ガドリニウム ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄銅 (CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛 ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄ニッケル (NiFe_2O_4)、酸化鉄ネオジム (NdFe_2O_3)、酸化鉄バリウム ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム (MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン (MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン (LaFeO_3)、鉄粉 (Fe)、コバルト粉 (Co)、ニッケル粉 (Ni) 等が挙げられる。好適な磁性材料は、四三酸化鉄、磁性フェライト又は γ -三二酸化鉄の微粉末である。

【0073】

磁性体は平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ (より好ましくは、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$) で、 795.8 kA/m (10 k エルステッド) 印加で磁気特性が抗磁力 $1.6 \sim 12.0 \text{ kA/m}$ 、飽和磁化 $50 \sim 200 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (好ましくは $50 \sim 100 \text{ Am}^2/\text{kg}$)、残留磁化 $2 \sim 20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ のものが好ましい。

【0074】

該磁性体は、マグネットを内包する現像剤担持体上に磁氣的拘束力を伴って担持される磁性一成分系現像剤として用いられる場合、トナーの結着樹脂 100 質量部に対して $5 \sim 120$ 質量部含有するのが好ましい。

【0075】

また、マグネットを有していない現像剤担持体上に磁氣的拘束力を伴わずに担持される一成分現像剤として用いられる場合、磁性体をトナーの結着樹脂100質量部に対して0.1～4質量部含有していることが好ましい。この範囲内で含有させることにより、耐久時におけるトナー飛散現象（機内汚れ）を抑えることができる。磁性体の含有率が、5質量部を超えると、規制ブレードもしくはトナーを担持するローラー表面を著しく破損（削る）こととなり、帯電不良の原因となる。

【0076】

また、磁性キャリア粒子と混合させて二成分系現像剤として用いる場合、磁性キャリアをトナーの結着樹脂100質量部に対し0.1～4質量部含有していることが好ましい。この範囲内で含有させることにより、現像剤を担持するローラーとの磁氣的拘束力が増すために、耐久時におけるトナー飛散現象（機内汚れ）を抑えることができる。磁性キャリアの含有率が、5質量部を超えると、現像剤を担持するローラーとの磁氣的拘束力が増し過ぎるために、画像濃度の低下を招くこととなる。

【0077】

次に、本発明のトナーに含有させる着色剤について説明する。

【0078】

本発明に用いられる着色剤としては、顔料及び／又は染料を用いることができる。

【0079】

例えば、染料としてはC. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が挙げられる。

【0080】

顔料としては、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

【0081】

また、フルカラー画像形成用トナーとして使用する場合には、マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, 238, C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0082】

かかる顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【0083】

マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパースバイオレット1の如き油溶染料や、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 2

2, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28 等の塩基性染料が挙げられる。

【0084】

シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー 2, 3, 15, 16, 17; C. I. アシッドブルー 6; C. I. アシッドブルー 45、又は、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1～5 個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0085】

イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83, 93, 97, 180、C. I. バットイエロー 1, 3, 20 等が挙げられる。

【0086】

着色剤の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して、1～15 質量部、好ましくは 3～12 質量部、より好ましくは 4～10 質量部含有しているとよい。着色剤の含有量が 15 質量部より多い場合には、透明性が低下し、加えて人間の肌色に代表される様な中間色の再現性も低下し易くなり、更にはトナーの帯電性の安定性が低下し、目的とする帯電量が得られにくくなるからである。着色剤の含有量が 1 質量部より少ない場合には、着色力が低下し、高い画像濃度の高品位画像が得られにくいからである。

【0087】

また、本発明のトナーには、画質向上のために流動性向上剤が含有されているとよい。

【0088】

流動性向上剤としては、トナーに添加することにより流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末の如きシリ

カ微粉末、それらシリカ微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルの如き処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末等が挙げられる。

【0089】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着により比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対して流動性向上剤を0.01～8質量部、好ましくは0.1～4質量部含有させるとよい。

【0090】

流動性向上剤とトナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合すれば、トナー粒子表面に流動性向上剤を有するトナーを得ることができる。

【0091】

尚、本発明のトナーが、結着樹脂、着色剤、ワックスの他に上記した他の成分、例えば有機金属化合物や流動性向上剤等を含むトナーである場合には、本発明で規定するトナーの変形量の測定は該その他の成分も含むトナーに対して行う。

<本発明のトナーの製造方法について>

以下に、本発明のトナーの好ましい製造方法を記載する。

【0092】

図3及び図4に基づいて、本発明のトナーの具体的な製造方法を説明する。

【0093】

図3に示すように、結着樹脂、ワックス及び着色剤を少なくとも含有する混合物を熔融混練し、得られた混練物を冷却した後、冷却物を粉碎手段によって粗粉碎する。得られた粗粉碎物からなる粉体原料を、第1定量供給機に導入し、該第1定量供給機から所定量の粉体原料を、少なくとも中心回転軸に取り付けられた回転体からなる回転子と、該回転子表面と一定間隔を保持して回転子の周囲に配置されている固定子とを具備し、且つ間隔を保持することによって形成される環状空間が気密状態となるように構成されている機械式粉碎機内に、粉体導入口を

介して導入し、該機械式粉碎機の上記回転子を高速回転させることによって導入した粉体原料を微粉碎する。該微粉碎物を機械式粉碎機の粉体排出口から排出して第 2 定量供給機に導入し、第 2 定量供給機から所定量の微粉碎物を、交差気流とコアンダ効果を利用して粉体を気流分級する分級手段である多分割気流式分級機に導入し、該多分割気流式分級機内で微粉碎物を少なくとも微粉体、中粉体及び粗粉体に分級する。分級された粗粉体は、また粉体原料と混入し、上記機械式粉碎機に導入して繰り返し粉碎工程に供する。

【0 0 9 4】

本発明のトナーは、この粉碎・分級システムを用いて得られた中粉体を使用する。

【0 0 9 5】

より具体的には、図 4 に示すように、トナー原料となる粗粉体原料は、先ず、粉碎手段である機械式粉碎機 5 1 に第 1 定量供給機 5 2 を介して所定量導入される。導入された粉体原料は、機械式粉碎機 5 1 で瞬間的に粉碎され、補集サイクロン 5 3 を介して第 2 定量供給機 6 2 に導入される。次いで振動フィーダー 6 3 を介し、さらに原料供給ノズル 7 6 を介して分級手段である多分割気流式分級機 6 1 内に供給される。

【0 0 9 6】

また、この装置システムにおいて、第 1 定量供給機 5 2 から粉碎手段である機械式粉碎機 5 1 に導入される所定量と、第 2 定量供給機 6 2 から分級手段である多分割気流式分級機 6 1 に導入される所定量との関係を、第 1 定量供給機 5 2 から機械式粉碎機 5 1 に導入される所定量を 1 とした場合、第 2 定量供給機 6 2 から多分割気流式分級機 6 1 に導入される所定量を 0. 7 ～ 1. 7、より好ましくは、0. 7 ～ 1. 5、さらに好ましくは、1. 0 ～ 1. 2 とすると、トナー生産性及び生産効率という点から好ましい。

【0 0 9 7】

通常、気流式分級機は、相互の機器をパイプのごとき連通手段で連結し、装置システムに組み込まれて使用される。図 4 は、このように、多分割気流式分級装置 6 1（図 8 に示される分級装置）、定量供給機 6 2、振動フィーダー 6 3、捕

集サイクロン 64a～64c を連通手段で連結して一体型の装置となっている。

【0098】

この装置システムにおいて、粉体は、適宜の手段により、第2 定量供給機 62 に送り込まれ、次いで振動フィーダー 63 を介し、原料供給ノズル 76 により多分割気流式分級装置 61 内に導入される。導入に際しては、10～350 m/秒の流速で多分割気流式分級装置 61 内に粉体を導入する。多分割気流式分級装置 61 の分級室を構成する大きさは通常 (10～50 cm) × (10～50 cm) なので、粉体は 0.1～0.01 秒以下の瞬時に 3 種類以上の粒子群に分級し得る。そして、多分割気流式分級装置 61 により、大きい粒子 (粗粒子)、中間の粒子、小さい粒子に分級される。その後、大きい粒子は排出導管 65c を介して、補集サイクロン 64c に送られ機械式粉砕機 51 に戻される。中間の粒子は排出導管 65b を介して系外に排出され捕集サイクロン 64b で捕集されトナーとなるべく回収される。小さい粒子は、排出導管 65a を介して系外に排出され捕集サイクロン 64a で捕集され、トナー材料からなる粉体原料を生成するための溶融混練工程に供給されて再利用されるか、或いは廃棄される。捕集サイクロン 64a～64c は粉体原料を供給ノズル 68 より分級室に吸引導入するための吸引減圧手段としての働きをすることも可能である。また、この際分級される大きい粒子は、第1 定量供給機 52 に再導入し、粉体原料中に混入させて、機械式粉砕機 51 にて再度粉砕することが好ましい。

【0099】

また、多分割気流式分級装置 61 から機械式粉砕機 51 に再導入される大きい粒子 (粗粒子) の再導入量は、第2 定量供給機 62 から供給される微粉砕品の質量を基準として、0～10.0 質量%、好ましくは 0～5.0 質量%とすることがトナー生産性上好ましい。多分割気流式分級装置 61 から機械式粉砕機 51 に再導入される大きい粒子 (粗粒子) の再導入量が 10.0 質量%を超えると、機械式粉砕機 51 内の粉塵濃度が増大し、装置自体の負荷が大きくなるのと同時に、粉砕時に過粉砕され熱によるトナーの表面変質や機内融着を起こしやすいのでトナー生産性という点から好ましくない。

【0100】

この装置システムにおいて、粉体原料の粒度は、18メッシュパス（ASTM E-11-61）が95質量%以上であり、100メッシュオン（ASTM E-11-61）が90質量%以上であることが好ましい。

【0101】

また、この装置システムにおいて、重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下（さらには $8\mu\text{m}$ 以下）のシャープな粒度分布を有するトナーを得るためには、機械式粉砕機51で微粉砕された微粉砕物の重量平均粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあり、 $4.0\mu\text{m}$ 以下が70個数%以下、さらには65個数%以下、 $10.1\mu\text{m}$ 以上が25体積%以下、さらには20体積%以下が好ましい。

【0102】

また、分級された中粉体の粒度は、重量平均粒径が $5\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあり、 $4.0\mu\text{m}$ 以下が40個数%以下、さらには35個数%以下、 $10.1\mu\text{m}$ 以上が25体積%以下、さらには20体積%以下が好ましい。

【0103】

上記装置システムにおいては、粉砕処理前の第1分級工程を必要とせず、粉砕工程及び分級工程を1パスで行うことができる。

【0104】

本発明のトナーの製造に使用される粉砕手段として好ましく用いられる機械式粉砕機について説明する。機械式粉砕機としては、例えば、川崎重工業社製粉砕機KTM、ターボ工業社製ターボミルなどを挙げることができ、これらの装置をそのまま、或いは適宜改良して使用することが好ましい。

【0105】

本発明においては、これらの中でも図5、図6及び図7に示したような機械式粉砕機を用いることが、粉体原料の粉砕処理を容易に行うことができるので効率向上が図られ、好ましい。

【0106】

以下、図5、図6及び図7に示した機械式粉砕機について説明する。

【0107】

図5は、本発明において使用される機械式粉砕機の一例の概略断面図を示して

おり、図 6 は図 5 における D-D' 面での概略的断面図を示しており、図 7 は図 5 に示す回転子 94 の斜視図を示している。該装置は、図 5 に示されている様に、ケーシング 93、ジャケット 96、ディストリビュータ 83、ケーシング 93 内にあって中心回転軸 92 に取り付けられた回転体からなる高速回転する表面に多数の溝が設けられている回転子 94、回転子 94 の外周に一定間隔を保持して配置されている表面に多数の溝が設けられている固定子 90、さらに、被処理原料を導入するための原料投入口 91、処理後の粉体を排出するための原料排出口 89 とから構成されている。

【0108】

以上のように構成してなる機械式粉碎機での粉碎操作は、例えば次のようにして行う。

【0109】

即ち、図 5 に示した機械式粉碎機の原料投入口 91 から、所定量の粉体原料が投入されると、粒子は、粉碎処理室内に導入され、該粉碎処理室内で高速回転する表面に多数の溝が設けられている回転子 94 と、表面に多数の溝が設けられている固定子 90 との間の発生する衝撃と、この背後に生じる多数の超高速渦流、並びにこれによって発生する高周波の圧力振動によって瞬間的に粉碎される。その後、原料排出口 89 を通り、排出される。トナー粒子を搬送しているエアー（空気）は粉碎処理室を経由し、原料排出口 89、パイプ 82、補集サイクロン 86、バグフィルター 84、及び吸引フィルター 85 を通って装置システムの系外に排出される。本粉碎機では、この様にして粉体原料の粉碎が行われるため、微粉及び粗粉を増やすことなく所望の粉碎処理を容易に行うことができる。

【0110】

また、粉体原料を機械式粉碎機で粉碎する際に、機械式粉碎機の渦巻室 81 の室温 T_1 と後室 99 の室温 T_2 の温度差 ΔT ($T_2 - T_1$) を $30 \sim 80^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、より好ましくは $35 \sim 75^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $37 \sim 72^\circ\text{C}$ とすることがトナー生産性という点から好ましい。機械式粉碎機の温度 T_1 と温度 T_2 との ΔT を $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $35 \sim 75^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $37 \sim 72^\circ\text{C}$ とすることにより、熱によるトナーの表面変質を抑えることができ

、効率良く粉体原料を粉砕することができる。機械式粉砕機の温度 T_1 （入口温度）と温度 T_2 （出口温度）との ΔT が 30°C より小さい場合、粉砕されずにショートパスを起こしている可能性があり、トナー性能という点から好ましくない。また、 80°C より大きい場合、粉砕時に過粉砕されている可能性があり、熱によるトナーの表面変質や機内融着を起こしやすいのでトナー生産性という点から好ましくない。

【0111】

また、粉体原料を機械式粉砕機で粉砕する際に、機械式粉砕機の入口温度は、 0°C 以下であり、且つ、結着樹脂のガラス転移点（ T_g ）に対し $60\sim 75^{\circ}\text{C}$ 低くすることがトナー生産性という点から好ましい。

【0112】

機械式粉砕機の入口温度を 0°C 以下で、且つ T_g よりも $60\sim 75^{\circ}\text{C}$ 低くすることにより、熱によるトナーの表面変質を抑えることができ、効率良く粉体原料を粉砕することができる。

【0113】

また、出口温度は、 T_g よりも $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 低いことが好ましい。機械式粉砕機の出口温度を T_g よりも $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 低くすることにより、熱によるトナーの表面変質を抑えることができ、効率良く粉体原料を粉砕することができる。

【0114】

また、回転する回転子94の先端周速としては $80\sim 180\text{m}/\text{sec}$ であることが好ましく、より好ましくは $90\sim 170\text{m}/\text{sec}$ 、さらに好ましくは $100\sim 160\text{m}/\text{sec}$ とすることがトナー生産性という点から好ましい。回転する回転子94の周速を上記の値とすることにより、トナーの粉砕不足や過粉砕を抑えることができ、効率良く粉体原料を粉砕することができる。回転子94の周速が $80\text{m}/\text{sec}$ より遅い場合、粉砕されずにショートパスを起こしやすいのでトナー性能という点から好ましくない。また、回転子94の周速が $180\text{m}/\text{sec}$ より速い場合、装置自体の負荷が大きくなるのと同時に、粉砕時に過粉砕され熱によるトナーの表面変質や機内融着を起こしやすいのでトナー生産性と

いう点から好ましくない。

【0 1 1 5】

また、回転子 9 4 と固定子 9 0 との間の最小間隔は 0. 5 ～ 1 0. 0 mm であることが好ましく、より好ましくは 1. 0 ～ 5. 0 mm、さらに好ましくは 1. 0 ～ 3. 0 mm とすることが好ましい。回転子 9 4 と固定子 9 0 との間の間隔を上記の値とすることにより、トナーの粉碎不足や過粉碎を抑えることができ、効率良く粉体原料を粉碎することができる。回転子 9 4 と固定子 9 0 との間の間隔が 1 0. 0 mm より大きい場合、粉碎されずにショートパスを起こしやすいのでトナー性能という点から好ましくない。また回転子 9 4 と固定子 9 0 との間の間隔が 0. 5 mm より小さい場合、装置自体の負荷が大きくなるのと同時に、粉碎時に過粉碎され熱によるトナーの表面変質や機内融着を起こしやすいのでトナー生産性という点から好ましくない。

【0 1 1 6】

上記した粉碎方法は、粉碎工程前の第 1 分級を必要としないため、トナーが微粒子化されることにより、粒子間の静電凝集が高まり、本来は第 2 分級手段に送られるトナーが再度第 1 分級手段に循環されることにより過粉碎となった微粉及び超微粉が発生しない。さらに、シンプルな構成に加え、粉体原料を粉碎するのに多量のエアを必要としない構成のため、電力消費が低く、エネルギーコストを低く抑えることができる。

【0 1 1 7】

次に、本発明のトナーの製造における分級手段として好ましく用いられる気流式分級機について説明する。

【0 1 1 8】

分級手段として好ましい多分割気流式分級機の一例として、図 8（断面図）に示す形式の装置を一具体例として例示する。

【0 1 1 9】

図 8 において、側壁 1 1 1 及び G ブロック 1 1 2 は分級室の一部を形成し、分級エッジブロック 1 1 3 及び 1 1 4 は分級エッジ 1 0 7 及び 1 0 8 を具備している。G ブロック 1 1 2 は左右に設置位置をスライドさせることが可能である。ま

た、分級エッジ107及び108は、軸107a及び108aを中心にして、回転可能であり、分級エッジを回転して分級エッジ先端位置を変えることができる。各分級エッジブロック113及び114は左右に設置位置をスライドさせることが可能であり、それによってもなつてそれぞれのナイフエッジ型の分級エッジ107及び108も左右にスライドする。この分級エッジ107及び108により、分級室118の分級域117は3分画されている。

【0120】

原料粉体を導入するための原料供給口119を原料供給ノズル68の最後端部に有し、該原料供給ノズル68の後端部に高压エアー供給ノズル120と原料粉体導入ノズル121とを有し且つ分級室118に開口部を有する原料供給ノズル68を側壁111の右側に設け、該原料供給ノズル68の下部接線の延長方向に対して長楕円弧を描く様にコアンダブロック115が設置されている。分級室118の左部ブロック116は、分級室118の右側方向に向いたナイフエッジ型の入気エッジ109を具備し、さらに分級室118の左側には分級室118に開口する入気管66及び67を設けてある。また、図6に示すように入気管66及び67には、ダンパーのごとき第1気体導入調節手段69及び第2気体導入調節手段70と静圧計71及び静圧計72を設けてある。

【0121】

分級エッジ115、116、Gブロック112及び入気エッジ109の位置は、被分級処理原料であるトナーの種類及び所望の粒径により調整される。

【0122】

また、分級室118の上面にはそれぞれの分画域に対応させて、分級室118内に開口する排出口101～103を有し、該排出口101～103にはパイプの如き連通手段が接続されており、それぞれにバルブ手段のごとき開閉手段を設けてよい。

【0123】

原料供給ノズル68は直角筒部と角錐筒部とからなり、直角筒部の内径と角錐筒部の最も狭い箇所の内径の比を20：1から1：1、好ましくは10：1から2：1に設定すると、良好な導入速度が得られる。

【0124】

以上のように構成してなる多分割分級域での分級操作は、例えば次のようにして行う。

【0125】

即ち、排出口101～103の少なくとも1つを介して分級室118内を減圧し、分級室118内に開口部を有する原料供給ノズル68中を該減圧によって流動する気流と高圧エアー供給ノズル120から噴射される圧縮エアーのエゼクター効果により、好ましくは流速10～350m/secの速度で、粉体は原料供給ノズル68を介して分級室118に噴出し、分散する。

【0126】

分級室118に導入された粉体中の粒子は、コアンダブロック115のコアンダ効果による作用と、その際流入する空気のごとき気体の作用とにより湾曲線を描いて移動し、それぞれの粒子の粒径及び慣性力の大小に応じて、大きい粒子（粗粒子）は気流の外側、即ち分級エッジ108の外側の第1分画、中間の粒子は分級エッジ108と107の間の第2分画、小さい粒子は分級エッジ107の内側の第3分画に分級され、分級された大きい粒子は排出口決定される。さらに、分級点は、分級気流の吸引流量或いは原料供給ノズル68からの粉体の噴出速度等の影響を受ける。

【0127】

上記気流式分級機は、特に電子写真法による画像形成方法に用いられるトナーまたはトナー用着色樹脂粉体を分級する場合に有効である。

<本発明のトナーを使用したフルカラー画像形成方法>

上記本発明のトナーを使用し画像形成を行うと、優れたフルカラー画像を形成することができる。

【0128】

そこで、本発明は、上記本発明のトナーを使用したフルカラー画像形成方法、及び該画像形成方法を実施するための画像形成装置をも提供する。

【0129】

すなわち本発明は、(i) 像担持体に第1の静電荷像を形成し、
シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第1のトナーで静電荷像を現像して第1のトナー画像を像担持体上に形成し、

第1のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(ii) 像担持体に第2の静電荷像を形成し、
シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第2のトナーで静電荷像を現像して第2のトナー画像を像担持体上に形成し、

第2のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(iii) 像担持体に第3の静電荷像を形成し、
シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第3のトナーで静電荷像を現像して第3のトナー画像を像担持体上に形成し、

第3のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(iv) 像担持体に第4の静電荷像を形成し、
シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第4のトナーで静電荷像を現像して第4のトナー画像を像担持体上に形成し、

第4のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(v) 転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及びブラックトナー画像を加熱定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成するフルカラー画像形成方法であり、

該トナーは、上記本発明のトナーを使用することを特徴とするフルカラー画像形成方法を提供する。

【0130】

また、本発明は、感光体上に形成された静電潜像にトナーを転移させて可視化してトナー像を形成させ、該トナー像を転写材に転写させることにより画像を形成する画像形成装置であって、該トナーは、上記本発明のトナーを使用すること

を特徴とする画像形成装置を提供する。特に、本発明は、このような画像形成装置に用いられ、同装置から着脱可能に構成されているプロセスカートリッジであって、

感光体と、前記感光体を帯電させる帯電手段と、前記感光体上に静電潜像を形成させる潜像形成手段と、前記トナー像を転写材に転写させる転写手段と、前記転写材にトナー像が転写された後に前記感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、から選ばれる少なくとも 1 つの手段が、前記感光体上に形成された前記静電潜像にトナーにより現像してトナー像を形成させる現像手段と一体に支持され、

該トナーは、上記本発明のトナーを使用することを特徴とするプロセスカートリッジを提供する。

【 0 1 3 1 】

以下、本発明のトナーを使用したフルカラー画像形成方法について、より具体的に図 1 を参照しながら説明する。

【 0 1 3 2 】

図 1 は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【 0 1 3 3 】

図 1 の画像形成装置は、フルカラー複写機又はフルカラープリンタとして使用される。フルカラー複写機の場合は、図 1 に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部、下部にデジタルカラー画像プリンタ部を有する。

【 0 1 3 4 】

画像リーダ部において、原稿 3 0 を原稿台ガラス 3 1 上に載せ、露光ランプ 3 2 により露光走査することにより、原稿 3 0 からの反射光像をレンズ 3 3 によりフルカラーセンサ 3 4 に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路（図示せず）を経てビデオ処理ユニット（図示せず）にて処理を施され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【 0 1 3 5 】

画像プリンタ部において、像担持体（本発明では、感光体ともいう）である感

光ドラム 1 は、たとえば有機光導電体を有する感光層を有し、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム 1 の回りには、前露光ランプ 1 1、コロナ帯電器 2、レーザ露光光学系 3 (a ~ c)、電位センサ 1 2、色の異なる 4 個の現像器 4 Y, 4 C, 4 M, 4 B、ドラム上光量検知手段 1 3、転写装置 5 およびクリーニング器 6 が配置されている。

【0 1 3 6】

レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部 (図示せず) にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー 3 a で反射され、レンズ 3 b およびミラー 3 c を介して、感光ドラム 1 の面上に投影される。

【0 1 3 7】

プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム 1 を矢印方向に回転させ、前露光ランプ 1 1 で除電した後に感光ドラム 1 を帯電器 2 により一様にマイナス帯電させて、分解色ごとに光像 E を照射し、感光ドラム 1 上に静電荷像を形成する。

【0 1 3 8】

次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム 1 上の静電荷像を現像し、感光ドラム 1 上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器 4 Y, 4 C, 4 M, 4 B は、それぞれの偏心カム 2 4 Y, 2 4 C, 2 4 M, 2 4 B の動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム 1 に接近して、現像を行う。

【0 1 3 9】

転写装置 5 は、転写ドラム 5 a、転写帯電器 5 b、記録材としての転写材を静電吸着するための吸着帯電器 5 c およびこれと対向する吸着ローラー 5 g、そして内側帯電器 5 d、外側帯電器 5 e、分離帯電器 5 h を有している。転写ドラム 5 b へ、回転駆動可能に軸支され、その周面の開口域に転写材を担持する転写材担持体である転写シート 5 f が、円筒上に一体的に調節されている。転写シート 5 f にはポリカーボネートフィルムの如き樹脂フィルムが使用される。

【0 1 4 0】

転写材はカセット 7 a、7 b または 7 c から転写シート搬送系を通して転写ドラム 5 a に搬送され、転写ドラム 5 a 上に担持される。転写ドラム 5 a 上に担持

された転写材は、転写ドラム 5 a の回転にともない感光ドラム 1 と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器 5 b の作用により、転写材上に感光ドラム 1 上のトナー画像が転写される。

【0 1 4 1】

トナー画像は、感光体から直接転写材へ転写されても良く、また、感光体上のトナー画像を中間転写体へ転写し、中間転写体からトナー画像を転写材へ転写しても良い。

【0 1 4 2】

上記の画像形成工程を、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）およびブラック（B）について繰り返し、転写ドラム 5 上の転写材上に 4 色のトナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

【0 1 4 3】

このようにして 4 色のトナー画像が転写された転写材は、分離爪 8 a、分離押上げコロ 8 b および分離帯電器 5 h の作用により、転写ドラム 5 a から分離して加熱加圧定着器 9 に送られ、そこで加熱加圧定着することによりトナーの混色、発色および転写材への固定が行われて、フルカラーの定着画像とされたのちトレイ 1 0 に排紙され、フルカラー画像の形成が終了する。

【0 1 4 4】

尚、転写材にトナー像が転写された後は、上記感光体上に残留したトナーは上記クリーニング器 6 により除去される。

【0 1 4 5】

図 1 をもとに、1 つの感光体に 4 色の現像器が設置されている画像形成方法を説明したが、4 色の現像器がそれぞれ異なる感光体に設置され、感光体上に形成されたトナー画像が順次中間体を介して、又は、介さずに転写材上へ転写されるタンデム方式の画像形成方法であっても良い。

【0 1 4 6】

このとき、加熱加圧定着器 9 での定着動作速度は、本体のプロセススピード（例えば 1 6 0 mm / s e c）より遅く（例えば 9 0 mm / s e c）行われるとよい。これは、トナーが二層から四層積層された未定着画像を熔融混色させる場合

、十分な加熱量をトナーに与えなければならないためで、現像速度より遅い速度で定着を行うことによりトナーに対する加熱量を多くすることができる。

【0147】

図2において、定着手段である定着ローラー39は、例えば厚さ5mmのアルミ製の芯金41上に厚さ2mmのRTV（室温加硫型、JIS-A硬度20）シリコーンゴム層42、この外側に厚さ50 μ mのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）層43を有している。

【0148】

一方、加圧手段である加圧ローラー40は、例えば、厚さ5mmのアルミの芯金44上に厚さ2mmのRTVシリコーンゴム層45（ゴム硬度JIS-A硬度40）、この外側に厚さ150 μ m厚のPTFE層を有している。

【0149】

図2において、定着ローラー、加圧ローラー共にその外径は、直径60mmであるが、加圧ローラーの硬度が相対的に高いため、白紙による排紙テストでは、両ローラーの中心線を結ぶ線に対しての垂線より、排紙方向は、加圧ローラー側になる。この排紙方向を加圧ローラー側にすることが、画像面積の大きいコピー画像を定着する場合の定着支持体の定着ローラー巻きつき防止に極めて重要である。排紙方向を加圧ローラー側にする手段としては、前記した硬度差をつける方法、或いは、加圧ローラーの径を定着ローラーよりも小さくする方法、加圧ローラー側の設定温度を定着ローラーよりも高くし、定着紙背面、つまり加圧ローラー側の紙面の水分をより多く蒸発させることにより、ごく少量の紙のちぢみを利用する方法などが挙げられる。

【0150】

また、上記定着ローラー39には発熱手段であるハロゲンヒータ46が配設され、加圧ローラー40には同じくハロゲンヒータ47が芯金内に配設されて両面からの加熱を行っている。定着ローラー39及び加圧ローラー40に当接されたサーミスタ48a及び48bにより定着ローラー39及び加圧ローラー40の温度が検知され、この検知温度に基づき制御装置49a及び49bによりハロゲンヒータ46及び47がそれぞれ制御され、定着ローラー39の温度及び加圧ロー

ラー 40 の温度が共に一定の温度（例えば、 $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に保つように制御される。定着ローラー 39 と加圧ローラー 40 は加圧機構（図示せず）によって総圧 390 N (40 kgf) で加圧されている。

【0151】

図 2 において C オイル含浸紙ウェブによる定着ローラークリーニング装置であり、C1 は加圧ローラーに付着したオイル及び汚れを除去するためのクリーニングブレードである。紙ウェブ含浸用オイルは、 $50 \sim 3000\text{ cSt}$ のシリコンオイル（ジメチルシリコンオイル、ジフェニルシリコンオイルの如きシリコンオイル類）を用いると、オイル塗布量を少量で一定に供給することが容易となり、かつ、定着画像の品位（特に均一光沢性、オイル痕）の高いものとなる。また、オイルを塗布しない場合は、C のクリーニング装置を取り外すか、オイルを含浸していない紙、または布ウェブを用いるか、クリーニングブレード、もしくはクリーニングパッド、クリーニングローラーを用いるのが良い。

【0152】

クリーニング装置 C は、不織布ウェブ 56 を押圧ローラー 55 にて定着ローラー 39 に押し当ててクリーニングしている。該ウェブ 56 は巻き取り装置（図示せず）により適宜巻き取られ、定着ローラー 39 との当接部にトナー等が堆積しないようにされている。

【0153】

上記画像形成方法に使用される本発明のトナーは、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れているので離型剤の塗布量を少なくすることが可能であり、また、クリーニング装置の汚れ量も少ない。

【0154】

本発明のトナーのトナー像は、定着ローラーの表面温度 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度条件で加熱加圧定着するのが良く、該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7}\text{ g/cm}^2$ であるのが良い。塗布量が $1 \times 10^{-7}\text{ g/cm}^2$ を超える場合は、該記録材のギラツキが大きく、特に文字画像の視認性が低下するからである。

【0155】

本発明のトナーを用い上記画像形成方法により、記録材シートに優れたフルカラー画像を形成させることができる。

【0156】

本発明の実施態様の例を以下に列挙する。

〔実施態様1〕 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、

(a) トナーの温度120℃における200gの荷重を加えた際の変形量(R₂₀₀)が45～75%であり、

(b) トナーの温度120℃における500gの荷重を加えた際の変形量(R₅₀₀)が65～85%であることを特徴とするトナー。

〔実施態様2〕 前記変形量(R₂₀₀)が50～70%であることを特徴とする実施態様1に記載のトナー。

〔実施態様3〕 前記変形量(R₂₀₀)が55～67%であることを特徴とする実施態様1に記載のトナー

〔実施態様4〕 前記変形量(R₅₀₀)が70～83%であることを特徴とする実施態様1に記載のトナー。

〔実施態様5〕 前記変形量(R₅₀₀)が75～80%であることを特徴とする実施態様1に記載のトナー。

〔実施態様6〕 前記R₂₀₀とR₅₀₀との比(R₅₀₀/R₂₀₀)が1.1～1.5であることを特徴とする実施態様1～5のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様7〕 前記R₂₀₀とR₅₀₀との比(R₅₀₀/R₂₀₀)が1.15～1.45であることを特徴とする実施態様1～5のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様8〕 前記R₂₀₀とR₅₀₀との比(R₅₀₀/R₂₀₀)が1.2～1.4であることを特徴とする実施態様1～5のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様9〕 トナーが、温度120℃において20～100gの離型荷重を示し、かつ、ワックスが、示差走査熱量計(DSC)により測定される昇温時のDSC曲線において、温度60～120℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有することを特徴とする実施態様1～8のいずれかに記

載のトナー。

〔実施態様 10〕 トナーが、温度 120℃において 30～80 g の離型荷重を示し、かつ、ワックスが、示差走査熱量計 (DSC) によりで測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 70～110℃の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピークもしくはショルダーを有することを特徴とする実施態様 1～8 のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様 11〕 トナーが、温度 120℃において 40～70 g の離型荷重を示し、かつ、ワックスが、示差走査熱量計 (DSC) によりで測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 75～100℃の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピークもしくはショルダーを有することを特徴とする実施態様 1～8 のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様 12〕 トナーが、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を全樹脂成分基準で 5～50 質量%含有することを特徴とする実施態様 1～11 のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様 13〕 トナーが、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を全樹脂成分基準で 10～40 質量%含有することを特徴とする実施態様 1～11 のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様 14〕 トナーが、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を全樹脂成分基準で 15～30 質量%含有することを特徴とする実施態様 1～11 のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様 15〕 トナーが、カラートナーであることを特徴とする実施態様 1～14 のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様 16〕 トナーが、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーからなるグループから選択されるカラートナーであることを特徴とする実施態様 1～14 のいずれかに記載のトナー。

〔実施態様 17〕 (i) 像担持体に第 1 の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第 1 のトナーで静電荷像を現像して第 1 のトナー画像を像担持体上に形成し、

第1のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(i i) 像担持体に第2の静電荷像を形成し、

シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第2のトナーで静電荷像を現像して第2のトナー画像を像担持体上に形成し、

第2のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(i i i) 像担持体に第3の静電荷像を形成し、

シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第3のトナーで静電荷像を現像して第3のトナー画像を像担持体上に形成し、

第3のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(i v) 像担持体に第4の静電荷像を形成し、

シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第4のトナーで静電荷像を現像して第4のトナー画像を像担持体上に形成し、

第4のトナー画像は中間転写体を介して、または、介さずに転写し、

(v) 転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及びブラックトナー画像を加熱定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成するフルカラー画像形成方法であり、

該トナーは、実施態様1～16のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

〔実施態様18〕 感光体上に形成された静電潜像にトナーを転移させて可視化してトナー像を形成させ、該トナー像を転写材に転写させることにより画像を形成する画像形成装置に用いられ、同装置から着脱可能に構成されているプロセスカートリッジであって、

感光体と、前記感光体を帯電させる帯電手段と、前記感光体上に静電潜像を形成させる潜像形成手段と、前記トナー像を転写材に転写させる転写手段と、前記転写材にトナー像が転写された後に前記感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、から選ばれる少なくとも1つの手段が、前記感光体上に形成

された前記静電潜像にトナーにより現像してトナー像を形成させる現像手段と一体に支持され、

該トナーは、実施態様 1～16 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【0157】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0158】

尚、本発明で規定する物性の測定は以下のとおりに行った。

【0159】

(1) トナー及び結着樹脂の酸価測定

J I S K 0 0 7 0 に記載の測定方法に準拠して行う。

測定装置 : 電位差自動滴定装置 A T - 4 0 0 (京都電子社製)

装置の校正 : トルエン 1 2 0 m l とエタノール 3 0 m l の混合溶媒を使用する。

測定温度 : 2 5 ℃

試料調製 : トナー 1 . 0 g 又は結着樹脂 0 . 5 g をトルエン 1 2 0 m l に添加して室温 (約 2 5 ℃) で約 1 0 時間マグネチックスターラーを用いて攪拌して溶解する。更にエタノール 3 0 m l を添加して試料溶液とする。

測定操作 :

1) 2 0 0 m l のビーカーにトナー試料を 1 . 0 g 精秤して入れる。試料の可溶成分の重さ W (g) とする。これにトルエン 1 2 0 m l を添加して攪拌・溶解する。約 1 0 時間攪拌してから、エタノール 3 0 m l を添加してトルエンとエタノールの混合溶液とする。同時にブランクテスト用として同量のトルエンとエタノールのみからなる混合溶液を調製しておく。

2) 0 . 1 m o l / l の水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて、ブランクテストを行う。この時の水酸化カリウム溶液の使用量を B (m l) とする。

3) 次に、トナー試料溶液の滴定を行う。この時の水酸化カリウム溶液の使用量を S (m l) とする。

4) 次式により酸価を計算する。f は KOH のファクターである。

【0160】

【数2】

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{(S-B) \times f \times 5.61\} / W$$

(2) THF 可溶分の分子量測定

40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が10²~10⁷程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。なおカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、たとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL}), G2000H (H_{XL}), G3000H (H_{XL}), G4000H (H_{XL}), G5000H (H_{XL}), G6000H (H_{XL}), G7000H (H_{XL}), TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0161】

試料は以下のようにして作製する。

【0162】

試料をTHF中に入れ数時間放置した後、十分振とうさせTHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への浸漬時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.2~0.5 μ m、たとえば、マイシヨリディスクH-25-2 東ソー社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0163】

(3) テトラヒドロフラン (THF) 不溶分の測定

THF不溶分を測定しようとするトナー試料を0.5～1.0 gを精秤し、円筒ろ紙（東洋濾紙製、No. 86R、寸法は外形28mm×高さ100mm）に入れてソックスレー抽出器にかけ、抽出溶媒であるTHFは200ml使用する。抽出はオイルバスの温度を120～130℃に制御して使用し、1回の還流に要する時間は120～150秒になるように調整する。抽出時間は10時間とする。抽出終了後は円筒濾紙を70℃で10時間減圧乾燥し、下記式からTHF不溶分を算出する。

【0164】

【数3】

$$\text{THF不溶分 (質量\%)} = \frac{(W_1 - (W_2 + W_3))}{W_1 - W_3} \times 100$$

（上記式中、 W_1 はトナー試料の質量、 W_2 は結着樹脂のTHF可溶成分、 W_3 はトナーに含有される結着樹脂以外の成分（例えば、磁性体、ワックス、外添剤等である）を表す。）

(4) ワックスの吸熱ピーク温度測定

示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0165】

測定試料は5mgを精秤し、これをアルミパンに入れ、リファレンスとしての空のアルミパンを用い、30～200℃の温度範囲で昇温速度10℃/分で測定を行う。この昇温過程で、温度60～120℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの温度をもってワックスの吸熱ピーク温度とする。

【0166】

(5) 結着樹脂のガラス転移温度（T_g）測定

示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0167】

測定試料は5mgを精秤し、これをアルミパンに入れ、リファレンスとしての

空のアルミパンを用い、30～200℃の温度範囲で昇温速度10℃/分で測定を行う。この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるDSC曲線にメインピークの吸熱ピークが得られる。吸熱ピーク前後でベースラインを設定し、その中間点の線とDSC曲線との交点をガラス転移温度（T_g）とする。

【0168】

(6) トナーのDSC曲線の測定

上記ワックスの吸熱ピーク温度及び結着樹脂のガラス転移温度測定と同様にし、トナーの昇温過程におけるDSC曲線を測定する。このDSC曲線からもワックスの吸熱ピーク温度及びトナーの結着樹脂のガラス転移温度（T_g）を知ることができる。

【0169】

(7) ワックスの分子量測定

ワックスの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により次の条件で測定される。

【0170】

GPC測定条件

装置：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15質量%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0171】

試料は、以下のように調製する。

【0172】

試料を σ -ジクロロベンゼン中に入れ、 150°C に設定したホットプレート上でサンプルピンを加熱し、試料を溶解する。試料がとけたらあらかじめ加熱しておいたフィルターユニットに入れ、本体に設置する。フィルターユニットを通過させたものを GPC 試料とする。また試料濃度は、 0.15 質量% に調整する。

【0173】

(8) トナーの粒度分布の測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター TA-II 型（コールター社製）を用いて行うが、コールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることも可能である。電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて $1\% \text{NaCl}$ 水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1 \sim 0.5 \text{ ml}$ 加え、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{ mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1 \sim 3$ 分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2.00 \mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径 (D_4)（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求めた。

【0174】

チャンネルとしては、 $2.00 \sim 2.52 \mu\text{m}$ 未満； $2.52 \sim 3.17 \mu\text{m}$ 未満； $3.17 \sim 4.00 \mu\text{m}$ 未満； $4.00 \sim 5.04 \mu\text{m}$ 未満； $5.04 \sim 6.35 \mu\text{m}$ 未満； $6.35 \sim 8.00 \mu\text{m}$ 未満； $8.00 \sim 10.08 \mu\text{m}$ 未満； $10.08 \sim 12.70 \mu\text{m}$ 未満； $12.70 \sim 16.00 \mu\text{m}$ 未満； $16.00 \sim 20.20 \mu\text{m}$ 未満； $20.20 \sim 25.40 \mu\text{m}$ 未満； $25.40 \sim 32.00 \mu\text{m}$ 未満； $32.00 \sim 40.30 \mu\text{m}$ 未満の 13 チャンネルを用いる。

【0175】

(9) 水酸基価の測定

JIS K0070 に記載の測定方法に準拠して行う。

【0176】

試料 0.5 g を 100 ml のメスフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 5 ml を正しく加える。その後 100℃±5℃の浴中に浸して加熱する。1～2 時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後水を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。更に分解を完全にするため再びフラスコを浴中で 10 分間以上加熱し放冷後、有機溶剤でフラスコの壁を良く洗う。ガラス電極を用いて 1/2 モルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液で電位差滴定を行うことにより水酸基価を求める。

【0177】

(10) トナーの離型荷重の測定

5～5.5 g のトナーを錠剤成型器により 400 kgf の圧力で 2 分間加圧することで、直径 25 mm、高さ 10～11 mm の円柱状試料に成型する。測定装置は、PTFE コートした SUS 製の直径 25 mm パラレルプレートを着装した ARES (粘弾性測定装置、レオメトリック社製) を使用する。

【0178】

離型荷重の測定方法は、PTFE コートした直径 25 mm のパラレルプレート上にトナーの成型試料を設置し、治具温度を 120℃に制御して、試料の温度が 120℃に達したことを確認後、試料の高さ (gap) を 10.000 mm に調整する。Multipule Extension Mode Test の Rate Mode Test を選択し、Zone 1 で Rate = -0.5 mm/s で 10 秒間圧縮し、Zone 2 は Rate = +0.5 mm/s で 20 秒間伸張し、試料の高さ (gap) と Normal の関係を測定し、Zone 2 における Normal の極小値の絶対値をもってトナーの離型荷重とする。

【0179】

(11) トナー粒子の円形度の測定

トナー粒子の円形度は FPIA-1000 (東亜医用電子社製) を用いて測定することができる。測定の概略は、東亜医用電子社 (株) 発行の FPIA-1000 のカタログ (1995 年 6 月版)、測定装置の操作マニュアル等に記載されているが、具体的な測定方法としては、不純物を除去した水 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

塩を 0.1~0.5 ml 加え、トナー試料を 0.1~0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波 (50 kHz, 120 W) を 1~3 分間照射し、カット率が大きくなった場合でも装置の精度が保てるだけの粒子濃度を維持することができる様に懸濁液におけるトナーの粒子数を 1.2~2.0 万個/ μ l として、上記フロー式粒子像測定装置を用い、0.60 μ m 以上 159.21 μ m 未満の円相当径を有する粒子の円形度分布を測定することに求めることができる。

【0180】

なお、FPIA-1000 は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度 0.4~1.0 を 61 分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視できる程度であり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

【0181】

次に、本発明のトナーに使用した結着樹脂は以下のようにして製造した。

【0182】

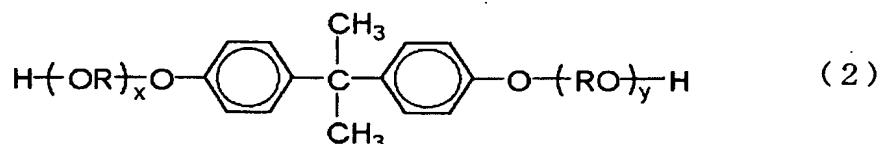
〔製造例 1〕

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に、カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸：30 モル%、イソフタル酸：15 モル%、無水ドデセニルコハク酸：3 モル%を用い、アルコールモノマーとしては、下記一般式 (2) で表せるビスフェノール A 誘導体 (R：エチレン基、 $x+y=2.4$)：26 モル%及び一般式 (2) で表せるビスフェノール A 誘導体 (R：プロピレン基、 $x+y=2.4$)：26 モル%及びエステル化触媒からなるポリエステルモノマー混合物 90 質量部を投入して窒素雰囲気下、140℃まで加熱した。攪拌しながらスチレン 8.5 質量部、2-エチルヘキシルアク

リレート 1.4 質量部、アクリル酸 0.1 質量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.1 質量部からなるビニル系モノマー混合物を 2 時間かけて滴下した。次いで減圧下、210℃まで加熱して 8 時間脱水縮合反応を行うことによりハイブリッド樹脂 (HB-1) を得た。

【0183】

【化 2】



〔製造例 2〕

カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸：30 モル%、イソフタル酸：12 モル%、フマル酸：3 モル%、無水ドデセニルコハク酸：3 モル%を用い、アルコールモノマーとしては、上記一般式 (2) で表せるビスフェノール A 誘導体 (R：エチレン基、 $x+y=2, 4$)：26 モル%及び一般式 (2) で表せるビスフェノール A 誘導体 (R：プロピレン基、 $x+y=2, 4$)：26 モル%を用いて縮重合した不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-1) (酸価 14 mg KOH/g、水酸基価 32 mg KOH/g、ピーク分子量 7000、ガラス転移温度 58℃) 90 質量部及びワックス (W-1) 5 質量部を還流管，攪拌機，温度計，窒素導入管，滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器にキシレン 200 質量部とともに投入し窒素を導入しながら 135℃まで加熱した (但し、ワックス (W-1) については、後で詳しく記載する。実施例で使用する他のワックスに関する記載も同様。))。

【0184】

ビニル系重合体ユニットを形成するスチレン 8 質量部、アクリル酸ブチル 1.5 質量部、マレイン酸モノブチル 0.5 質量部及び重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド 2 質量部からなるモノマー混合物を添加して 8 時間ラジカル重合反応を行い、ポリエステル、不飽和ポリエステルにビニル系重合体がグラフトしたハイブリッド樹脂及びビニル系重合体の溶液混合物を得た。

【0185】

減圧下、キシレンを留去することにより、ポリエステルユニットの水酸基とビニル系重合体ユニットのカルボキシル基がエステル結合することにより生成したハイブリッド樹脂を含有する樹脂組成物を得た。この樹脂組成物は分子量 7500 にメインピークを有し、 M_w/M_n は 2.2 であり、ガラス転移温度 62℃、酸価は 21 mg KOH/g であり、9 質量%の THF 不溶分を有していた。これを本発明のハイブリッド樹脂組成物 (HB-2) とする。

【0186】

[製造例 3]

製造例 2 において、70 質量部の不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-1) 及びブチレン 2.5 質量部、アクリル酸ブチル 4 質量部、マレイン酸モノブチル 1 質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は同様にして、ハイブリッド樹脂組成物 (HB-3) を得た。この樹脂組成物は分子量 7000 にメインピークを有し、 M_w/M_n は 3.4 であり、ガラス転移温度 61℃、酸価は 19 mg KOH/g であり、1.4 質量%の THF 不溶分を有していた。

【0187】

[製造例 4]

製造例 2 において、50 質量部の不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-1) 及びブチレン 3.9 質量部、アクリル酸ブチル 8 質量部、マレイン酸モノブチル 3 質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は同様にして、ハイブリッド樹脂組成物 (HB-4) を得た。この樹脂組成物は分子量 9300 にメインピークを有し、 M_w/M_n は 9 であり、ガラス転移温度 63℃、酸価は 15 mg KOH/g であり、2.1 質量%の THF 不溶分を有していた。

【0188】

[製造例 5]

製造例 2 において、ワックス (W-1) のかわりにワックス (W-2) を使用した以外は同様にして、ハイブリッド樹脂組成物 (HB-5) を得た。

【0189】

[製造例 6]

製造例 2 において、ワックス (W-1) のかわりにワックス (W-3) を使用し

た以外は同様にして、ハイブリッド樹脂組成物 (HB-6) を得た。

【0190】

[製造例 7]

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に、カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸：23モル%、トリメリット酸：6モル%、無水ドデセニルコハク酸：20モル%を用い、アルコールモノマーとしては、上記一般式 (2) で表せるビスフェノール A 誘導体 (R：エチレン基、 $x + y = 2.4$)：16モル%及び一般式 (2) で表せるビスフェノール A 誘導体 (R：プロピレン基、 $x + y = 2.4$)：35モル%及びエステル化触媒からなるポリエステルモノマー混合物を投入して窒素雰囲気下、減圧下しながら 210℃まで加熱して 8 時間脱水縮合反応を行うことによりポリエステル樹脂 (P-2) を得た。この樹脂組成物は分子量 7800 にメインピークを有し、 M_w / M_n は 7.4 であり、ガラス転移温度 58℃、酸価は 13 mg KOH / g であり、実質上 THF 不溶分を含有していなかった。

【0191】

上記実施例で使用したワックスは下記表 2 のとおりである。

【0192】

【表 2】

	ワックスの種類	吸熱ピーク温度	ピーク分子量	M_w / M_n
ワックス(W-1)	パラフィンワックス	79℃	550	1.3
ワックス(W-2)	パラフィンワックス	91℃	900	1.8
ワックス(W-3)	ポリエチレンワックス	102℃	950	1.4
ワックス(W-4)	水酸基を有する極性ワックス	78℃	500	2.4
ワックス(W-5)	低分子量ポリプロピレンワックス	137℃	8600	6.4

以下、本発明のトナーを作製し、評価した。

[実施例 1]

以下の方法でトナー 1 を調製した。

・結着樹脂 (HB-1)

100 質量部

- ・ ワックス (W-1) 5 質量部
- ・ 顔料：銅フタロシアニン 4 質量部
- ・ 有機アルミニウム化合物 0.5 質量部

(3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウムからなる化合物)

上記、原料混合物を 130℃ に加熱された 2 軸混練押出機によって熔融混練を行った。混練物は放冷後、カッターミルで粗粉碎して 18 メッシュパスが 97 質量%、100 メッシュオンが 92 質量% の粉体原料 (1) を得た。

【0193】

粉体原料 (1) を図 3 に示すフローチャートに従い、図 4 に示す装置を用いて、粉碎及び分級を行った。機械式粉碎机 51 には、ターボ工業社製ターボミル T-250 型を用い、図 6 に示す回転子 94 と固定子 90 の間隙を 1.5 mm とし、回転子 94 の周速を 115 m/s で運転した。

【0194】

本実施例では、テーブル式の第 1 定量供給機 52 にて粗粉碎物からなる粉体原料を、40 kg/h の割合で機械式粉碎机 51 に供給し、粉碎した。機械式粉碎机 51 で粉碎された粉体原料は、排気ファンからの吸引エアに同伴されながらサイクロン 53 にて捕集され、第 2 定量供給機 62 へと導入される。尚、この時、機械式粉碎机 51 内の入口温度は -10℃、出口温度は 46℃、入口温度と出口温度の ΔT は 56℃ であった。また、この時に機械式粉碎机 51 で粉碎されて得られた微粉碎物 (1) は、重量平均粒径が 5.3 μm であり、粒径 4.0 μm 以下の粒子が 59 個数%、且つ粒径 10.1 μm 以上の粒子を 2.3 体積% 含有するシャープな粒度分布を有していた。

【0195】

次に、上記の機械式粉碎机 51 で粉碎されて得られた微粉碎物 (1) を、第 2 定量供給機 62 に導入し、振動フィーダー 63、原料供給ノズル 68 を介して 44 kg/h の割合で図 8 の構成を有する多分割気流式分級機 61 に導入した。該多分割気流式分級機 61 では、コアンダ効果を利用して、粗粉体、中粉体及び微粉体の 3 種の粒度に分級される。多分割気流式分級機 61 への被粉碎物の導入に際しては、排出口 101 ~ 103 の少なくとも 1 つを介して分級室内を減圧する

ことによって生じる原料供給ノズル 68 中の気流と、高圧エア供給ノズル 120 から噴射される圧縮エアを利用した。導入された微粉碎物 (1) は、0.1 秒以下の瞬時に、粗粉体 (G)、中粉体 (M-1) 及び微粉体の 3 種に分級された。

【0196】

分級されたもののうち、粗粉体 (G) は捕集サイクロン 64 c で捕集した後、先に説明した機械式粉碎機 51 に粗粉体の定量供給機 54 により 2.0 kg/h の割合で導入し、再度粉碎工程に導入した。

【0197】

上記の分級工程で分級された中粉体 (M-1) は、重量平均粒径 (D_4) が $5.6 \mu\text{m}$ であり、粒径 $10.1 \mu\text{m}$ 以上の粒子を 0.5 体積% 含有するシャープな粒度分布を有しており、平均円形度は 0.963 であり、円形度 0.950 以上の粒子が個数基準の累積で 82.4% であった。

【0198】

この時、分級収率 (投入された粉体原料の全量に対する最終的に得られた中粉体の量の比率) は 86% であった。

【0199】

中粉体 (M-1) : 100 質量部に、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で処理した疎水性酸化チタン ($\text{BET } 110 \text{ m}^2/\text{g}$) 1.0 質量部を外添しシアントナー (1) (尚、以下、実施例及び表において、単にトナー (1) ということもある) を得た。さらにシアントナー (1) と、シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子 (平均粒径 $50 \mu\text{m}$) とを、トナー濃度が 7 質量% になるように混合し、二成分系シアン現像剤 (1) を得た。

【0200】

トナー (1) の物性値を表 3 に示す。また、トナー (1) の荷重とトナー変形量との関係を表す図を図 14 に、トナー (1) の離型荷重を表す図を図 16 にそれぞれ示す。

【0201】

このシアン現像剤 (1) を用いて、カラー複写機 CLC-800 (キヤノン製

）にて、単色モードで未定着画像を作成した。得られた未定着画像は、図 2 に示した定着装置からローラークリーニング装置 C を取り外した定着装置を用い、定着温度を変え、定着速度を 300 mm/sec に変えて定着試験をおこなった。このときの画像面積比率は 25 % であり、単位面積当たりの、トナー載り量は、 0.7 mg/cm^2 に設定した。評価結果を表 4 に示す。

【0202】

尚、表 4 に記載の評価は、以下に記載の基準に従った。

(1) 加圧ローラー汚れ（定着紙の裏汚れ）

加圧ローラー汚れレベルは、定着温度を 220°C に設定し、常温常湿（ $23.5^\circ\text{C}/50\%$ ）環境下で画像を連続 100 枚通紙し、このときの定着紙の裏汚れが何枚出るかによって以下のようにランク付けした。

ランク A：0～3 枚

ランク B：4～6 枚

ランク C：7～9 枚

ランク D：10～20 枚

ランク E：21 枚以上

(2) OHP 透過性

OHP 透明性の測定は、定着速度を 50 mm/sec にし、定着温度を高温オフセット開始温度よりも 10°C 低い温度で定着し、島津自記分光光度計 UV 2200（島津製作所社製）を使用し、OHP フィルム単独の透過率を 100 % とし、シアントナーの場合では 500 nm での最大吸収波長に於ける透過率を測定する。

ランク A：85 % 以上

ランク B：75～84 %

ランク C：65～74 %

ランク D：50～64 %

ランク E：50 % 未満

の 5 段階評価でランク付けをおこなった。

(3) 耐熱試験（耐ブロッキング性試験）

トナーの耐ブロッキング性に関しては、500mlのポリエチレンカップに100gのトナーを入れ50℃のオープン内にて10日間放置することにより評価した。該評価としては目視による凝集性のレベルを判定した。

【0203】

トナー凝集性評価基準を以下に示す。

ランクA：凝集体が全く見られなく流動性が非常に良い

ランクB：凝集体が全く見られない

ランクC：若干の凝集体は見られるがすぐにほぐれる

ランクD：現像剤攪拌装置で凝集体がほぐれる（普通）

ランクE：現像剤攪拌装置では凝集体が十分にほぐれない（やや悪い）

【0204】

【表3】

	結着樹脂	ワックス	トナーの変形量			トナーの 離型荷重(g)	THF 不溶分	ピーク 分子量	Mw/Mn	平均円形度	円形度0.950 以上の粒子数
			R200	R500	R500/R200						
実施例1	HB-1	W-1	66%	78%	1.18	53	28%	7300	26	0.963	82.4%
実施例2	HB-1	W-2	61%	75%	1.23	67	実施例1と同じ				
実施例3	HB-1	W-3	61%	73%	1.20	81					
実施例4	HB-1	W-4	66%	80%	1.15	94					
実施例5	HB-2	W-1	65%	77%	1.18	58	31%	7600	88	0.956	80.2%
実施例6	HB-3	W-1	67%	82%	1.22	64	37%	7900	59	0.955	79.8%
実施例7	HB-4	W-1	47%	67%	1.43	77	42%	12600	14	0.954	79.8%
実施例8	HB-5	W-2	63%	73%	1.16	70	実施例5と同じ				
実施例9	HB-6	W-3	54%	71%	1.31	91					
実施例10	HB-4 P-2	W-1	71%	83%	1.17	49	13%	10900	226	0.956	80.7%
比較例1	HB-1	W-1	42%	64%	1.52	105	53%	7300	3650	0.944	64.5%
比較例2	P-2	W-3	41%	63%	1.54	233	56%	8600	516	0.947	67.8%
比較例3	P-2	W-5	81%	88%	1.09	14	3%	8800	3	0.945	66.2%

【0205】

【表 4】

	トナーの定着性能の評価(定着速度300mm/sec.)				トナーの物性評価	
	定着開始温度	ホットオフセット発生温度	定着可能温度領域	加圧ローラー汚れ	OHP透過性	ブロッキング試験
実施例1	150℃	230℃	80℃	ランクA	ランクA	ランクA
実施例2	160℃	230℃	70℃	ランクA	ランクB	ランクA
実施例3	160℃	230℃	70℃	ランクA	ランクB	ランクA
実施例4	150℃	200℃	50℃	ランクB	ランクA	ランクB
実施例5	150℃	230℃	80℃	ランクA	ランクA	ランクA
実施例6	150℃	220℃	70℃	ランクA	ランクA	ランクA
実施例7	160℃	230℃	70℃	ランクA	ランクB	ランクA
実施例8	160℃	230℃	70℃	ランクA	ランクB	ランクA
実施例9	170℃	230℃	60℃	ランクA	ランクB	ランクB
実施例10	150℃	220℃	70℃	ランクA	ランクB	ランクB
比較例1	190℃	220℃	30℃	ランクB	ランクD	ランクB
比較例2	190℃	210℃	20℃	ランクE	ランクD	ランクC
比較例3	170℃	190℃	20℃	ランクE	ランクB	ランクC

【実施例 2 ～ 4】

実施例 1 において、ワックスとして (W-2) ～ (W-4) を使用した以外は同様にして本発明のトナー (2) ～ (4) を得た。トナー (2) ～ (4) の物性値を表 3 に示す。

【0206】

また、トナー (2) ～ (4) を用いて、実施例 1 と同様に画像評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

【0207】

【実施例 5】

・結着樹脂 (HB-2)

105 質量部

・顔料：銅フタロシアニン

4 質量部

上記、原料混合物を使用した以外は同様にして本発明のトナー (5) を得た。トナー (5) の物性値を表 3 に示す。

【0208】

また、トナー (5) を用いて、実施例 1 と同様に画像評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

【0209】

[実施例 6 ~ 9]

実施例 5 において、結着樹脂として (HB-3) ~ (HB-6) を使用した以外は同様にして本発明のトナー (6) ~ (9) を得た。トナー (6) ~ (9) の物性値は表 3 に示す。

【0210】

また、トナー (6) ~ (9) を用いて、実施例 1 と同様に画像評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

【0211】

[実施例 10]

- | | |
|------------------|--------|
| ・ 結着樹脂 (HB-4) | 84 質量部 |
| ・ ポリエステル樹脂 (P-2) | 20 質量部 |
| ・ 顔料: 銅フタロシアニン | 4 質量部 |

上記、原料混合物を使用した以外は同様にして本発明のトナー (10) を得た。トナー (10) の物性値を表 3 に示す。

【0212】

また、トナー (10) を用いて、実施例 1 と同様に画像評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

【0213】

[比較例 1]

- | | |
|-----------------------|---------|
| ・ ハイブリッド樹脂 (HB-1) | 100 質量部 |
| ・ 水酸基を有する極性ワックス (W-4) | 3 質量部 |
| ・ パラフィンワックス (W-1) | 3 質量部 |
| ・ 顔料: 銅フタロシアニン | 4 質量部 |
| ・ 有機アルミニウム化合物 | 6 質量部 |

(3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)

上記、原料混合物を 130℃ に加熱された 2 軸混練押出機によって熔融混練を行った。混練物は放冷後、カッターミルで粗粉碎して 18 メッシュパスが 97 質量%、100 メッシュオンが 92 質量%の比較用粉体原料 (R-1) を得た。

【0214】

比較用粉体原料 (R-1) を、図9に示すフローチャートに従い、図10に示す装置を用いて、粉碎及び分級を行った。但し、衝突式気流粉碎機138は図12に示した粉碎機を用い、第1分級手段 (図10中、132) は図11の構成のものを用い、第2分級手段 (図10中、137) は図13の構成のものを用いた。

【0215】

尚、図10において、符号131は定量供給機、132は図11に示した第一分級機、133は微粉碎品補集サイクロン、134は定量供給機、137は図13に示した多分割気流式分級機、138は図12に示した気流式粉碎機、139は粗粉体補集サイクロン、140は微粉体補集サイクロン、141は中粉体補集サイクロン、145は振動フィーダー、148と149は原料供給管、152と153は入気管、154と155は気体導入調節手段、156と157は静圧計、158、159及び160は排出口を、図11において、符号161は本体ケーシング、162は下部ケーシング、163は粗粉排出用ホッパー、164は分級室、165は案内室、166は上部カバー、167はルーバー、168は供給筒、169は分級ルーバー、170は分級板、171は粗粉排出口、172は微粉排出シュート、173は上部ケーシングを、図12において、符号181は高圧気体供給ノズル、182は加速管、183は出口、184は衝突部材、185は粉体原料供給口、187は粉碎物排出口、188は粉碎室を、図13において、符号191は側壁、192はGブロック、193と194は分級エッジブロック、195はコアンダブロック、196と197は分級エッジ、198は原料供給管、199は左部ブロック、200は入気エッジをそれぞれ表す。

【0216】

このときの微粉碎品は、重量平均粒子径は $7.1\mu\text{m}$ であり、粒径 $4.0\mu\text{m}$ 以下の粒子が78.6個数%存在し、かつ $10.1\mu\text{m}$ 以上の粒子を13.7体積%含有する粒度分布を有していた。

【0217】

上記の分級工程で分級された比較用中粉体RM-1（分級品）は、重量平均粒径が $7.6\mu\text{m}$ であり、粒径 $4.0\mu\text{m}$ 以下を粒子の19個数%含有し、粒径 $10.1\mu\text{m}$ 以上の粒子を1.7体積%含有しており、平均円形度は0.947であり、円形度0.950以上の粒子が63.4個数%であった。なお、分級収率は62%であった。

【0218】

この比較用分級品RM-1を用いた以外は実施例1と同様に外添して比較用トナー（1）とした。

【0219】

この比較用トナー（1）の物性値を表3に示す。また、比較用トナー（1）の荷重とトナー変形量との関係を表す図を図15に、比較用トナー（1）の離型荷重を表す図を図17にそれぞれ示す。

【0220】

また、実施例1と同様に評価した結果を表4に示す。

【0221】

[比較例2]

- | | |
|------------------|--------|
| ・結着樹脂（P-2） | 100質量部 |
| ・ポリエチレンワックス（W-3） | 2質量部 |
| ・顔料：銅フタロシアニン | 4質量部 |
| ・有機ジルコニウム化合物 | 4質量部 |

（3，5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のジルコニウム化合物）

上記、原料混合物を使用した以外は比較例1と同様にして比較用分級品（R-2）を得た。この比較用分級品（R-2）を用いた以外は実施例1と同様に外添して比較用トナー（2）を得た。

【0222】

この比較用トナー（2）の物性値を表3に示す。また、実施例1と同様に評価した結果を表4に示す。

【0223】

[比較例3]

・ 結着樹脂 (P-2)	100	質量部
・ 低分子量ポリプロピレン (W-5)	5	質量部
・ 顔料：銅フタロシアニン	4	質量部
・ 有機アルミニウム化合物	0.5	質量部

(3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウムからなる化合物)

上記、原料混合物を使用した以外は比較例 1 と同様にして比較用分級品 (R-3) を得た。この比較用分級品 (R-3) を用いた以外は実施例 1 と同様に外添して比較用トナー (3) を得た。

【0224】

この比較用トナー (3) の物性値を表 3 に示す。また、実施例 1 と同様に評価した結果を表 4 に示す。

【0225】

上記実験結果から明らかなように、本発明のトナーは、加熱時のトナーの変形量を最適化したことにより、OHP 透明性の優れた定着画像が得られ、色再現範囲が広く、低温定着性に優れ且つ耐高温オフセット性に優れた非オフセット温度領域の広いトナーとすることができた。

【0226】

【発明の効果】

本発明により、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着において、オフセットの発生が抑制されているトナーであり、かつ、OHP 定着画像の透明性に優れているトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のトナーを用いる画像形成装置の一例を示す概略的断面図である。

【図 2】 加熱加圧定着手段の一例を示す概略的説明図である。

【図 3】 本発明のトナーの製造方法を説明する為のフローチャートを示す図である。

【図 4】 本発明のトナーの製造方法を実施する為の装置システムの一具体

例を示す概略図である。

【図 5】 本発明のトナーの粉碎工程において使用される一例の機械式粉碎機の概略断面図である。

【図 6】 図 5 における D - D' 面での概略的図面である。

【図 7】 図 5 に示す回転子の斜視図である。

【図 8】 本発明のトナーの分級工程に用いられる多分割気流式分級機の概略断面図である。

【図 9】 従来のトナーの製造方法を説明する為のフローチャートを示す図である。

【図 1 0】 従来のトナーの製造方法を実施するための装置システムを示す図である。

【図 1 1】 従来の第 1 分級手段に用いられる分級機の一例の概略断面図である。

【図 1 2】 従来の衝突式気流粉碎機の概略断面図である。

【図 1 3】 従来の第 2 分級手段に用いられる多分割気流式分級装置の概略断面図である。

【図 1 4】 実施例 1 で製造したトナー (1) の荷重とトナー変形量との関係を示す図である。

【図 1 5】 比較例 1 で製造した比較用トナー (1) の荷重とトナー変形量との関係を示す図である。

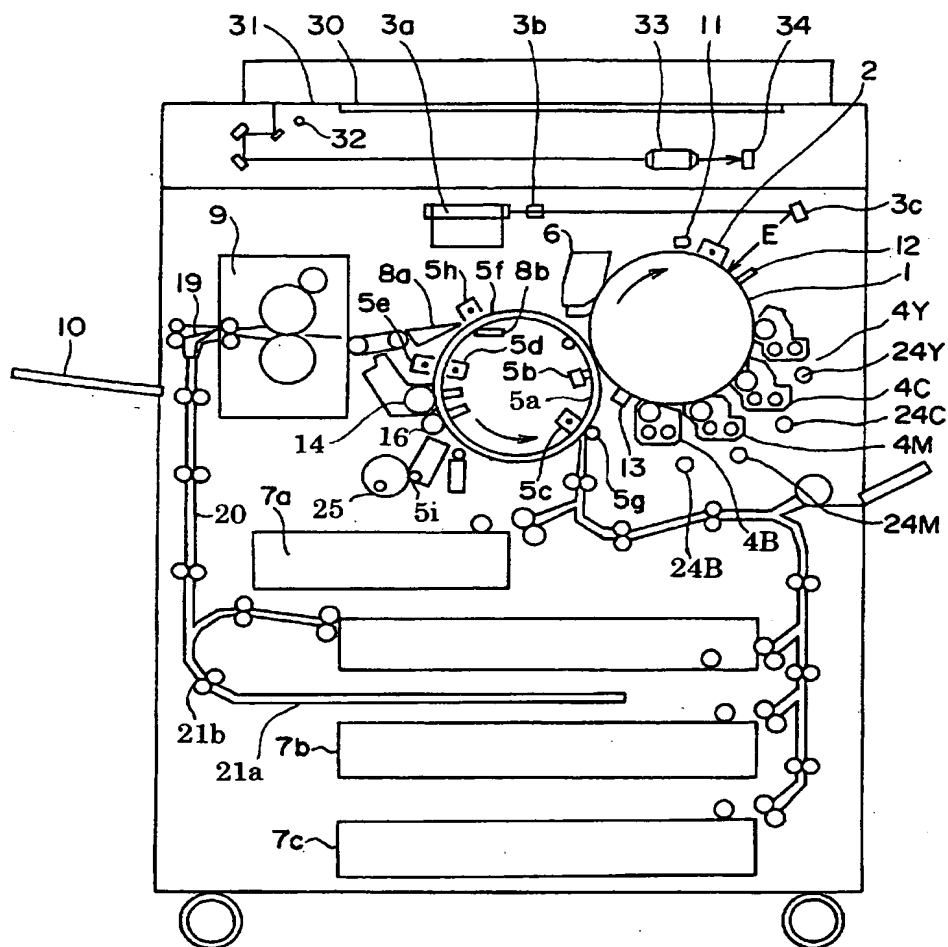
【図 1 6】 実施例 1 で製造したトナー (1) の離型荷重を示す図である。

【図 1 7】 比較例 1 で製造した比較用トナー (1) の離型荷重を示す図である。

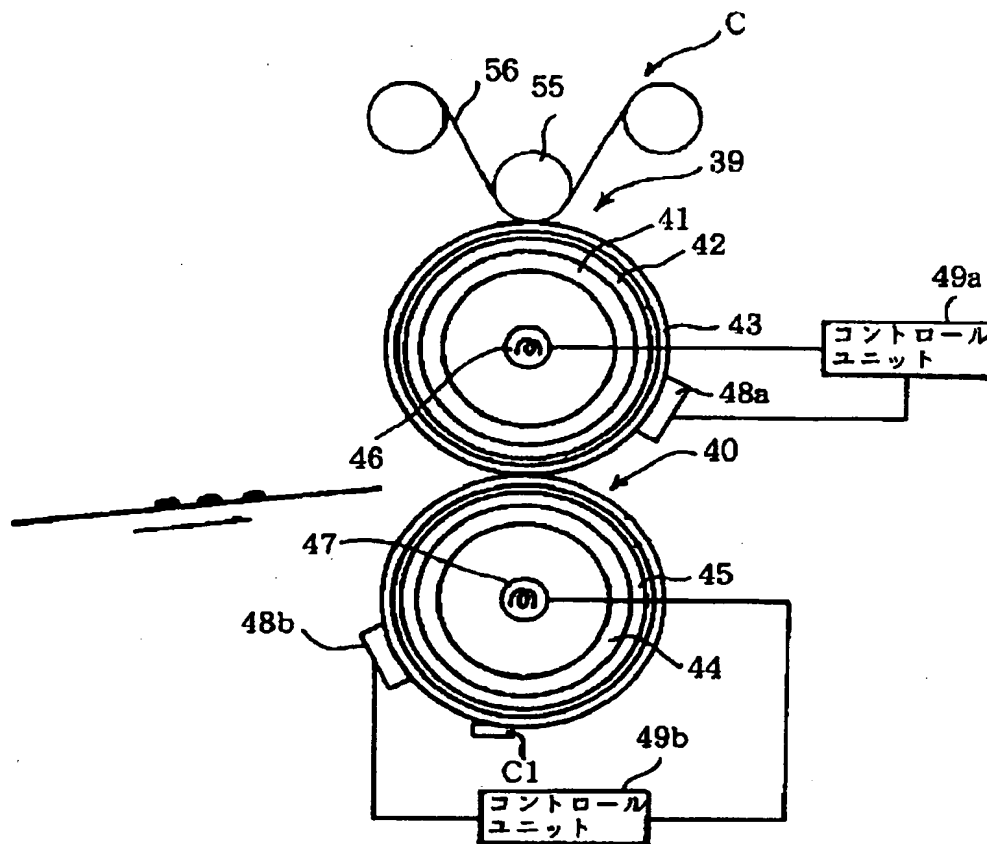
【書類名】

図面

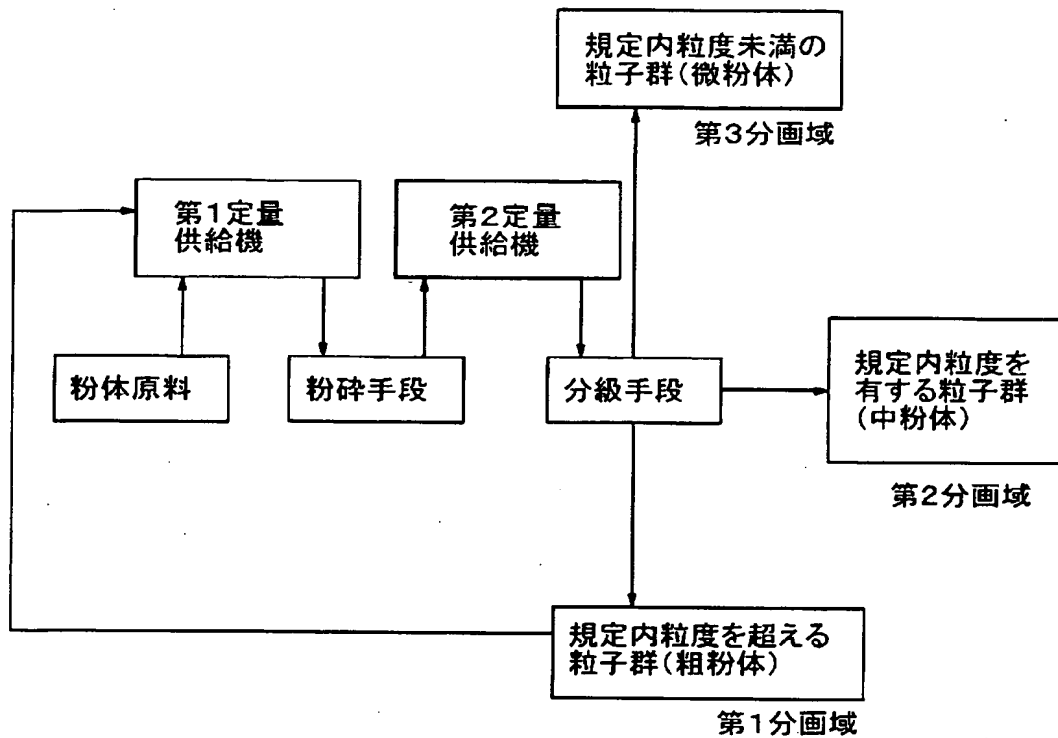
【図 1】



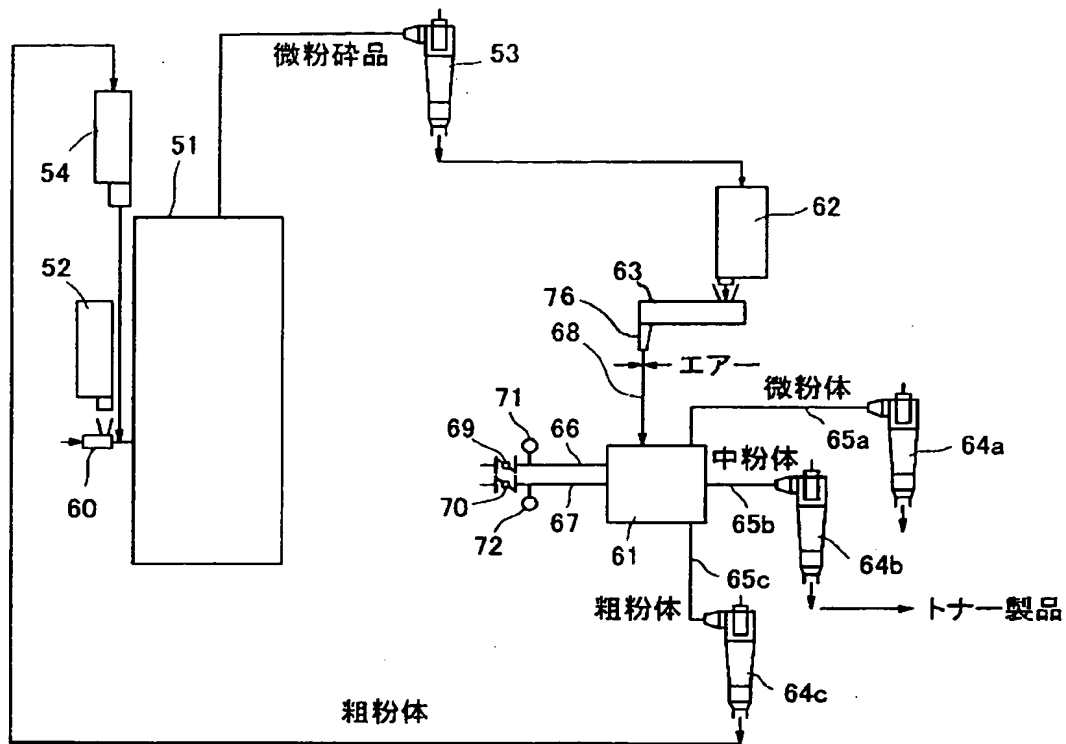
【図 2】



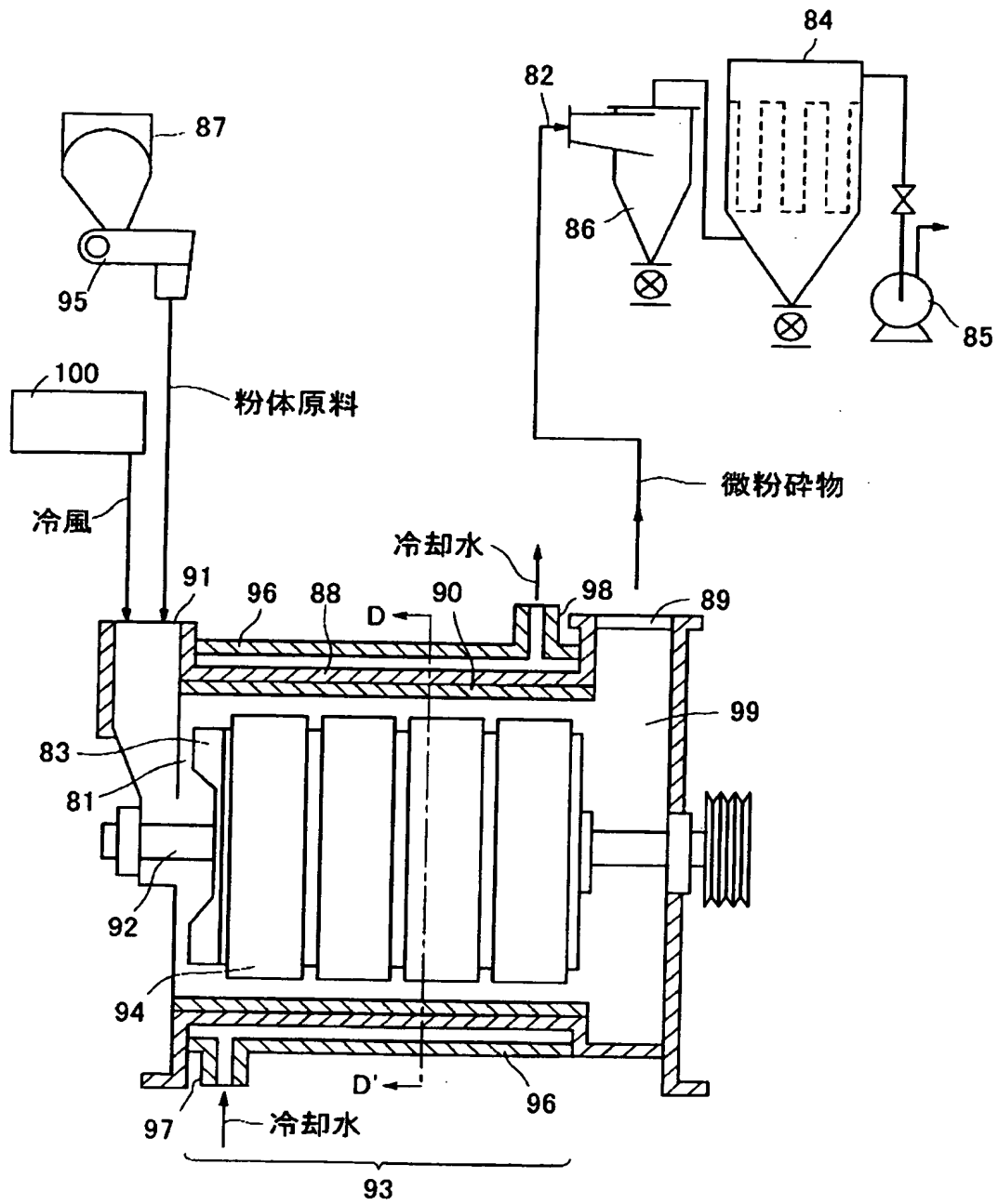
【図 3】



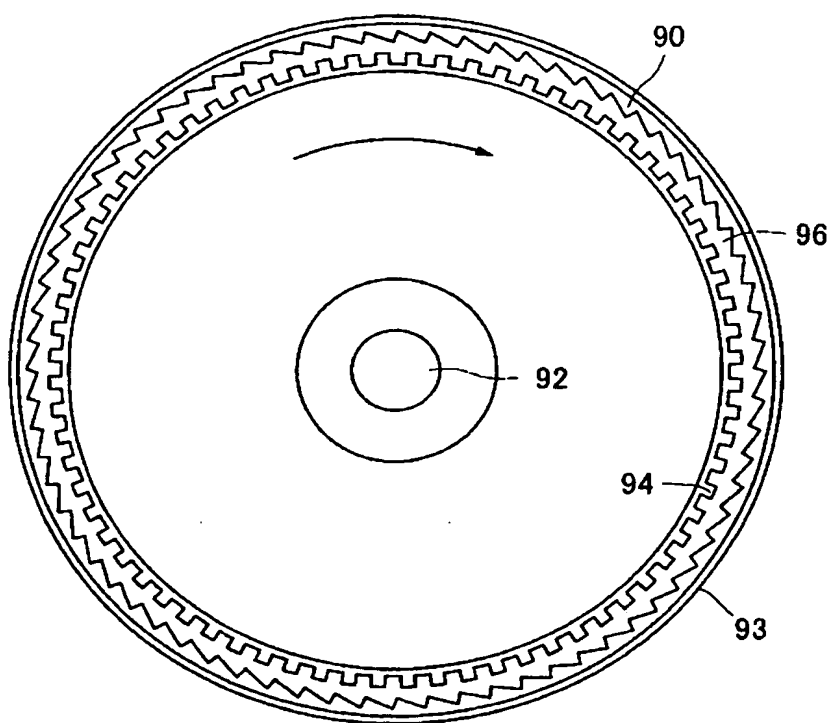
【図 4】



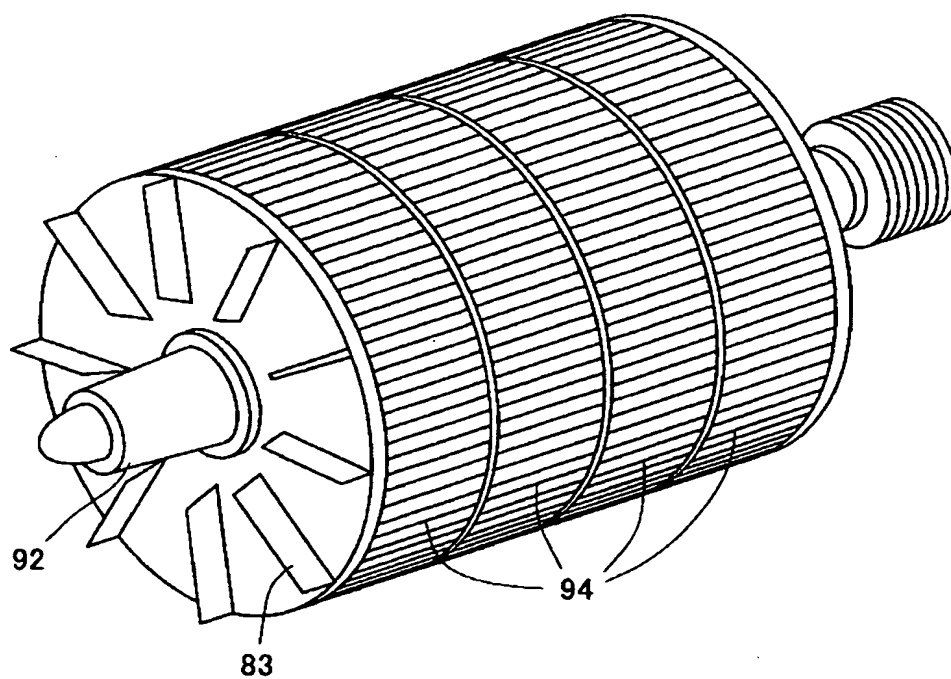
【図 5】



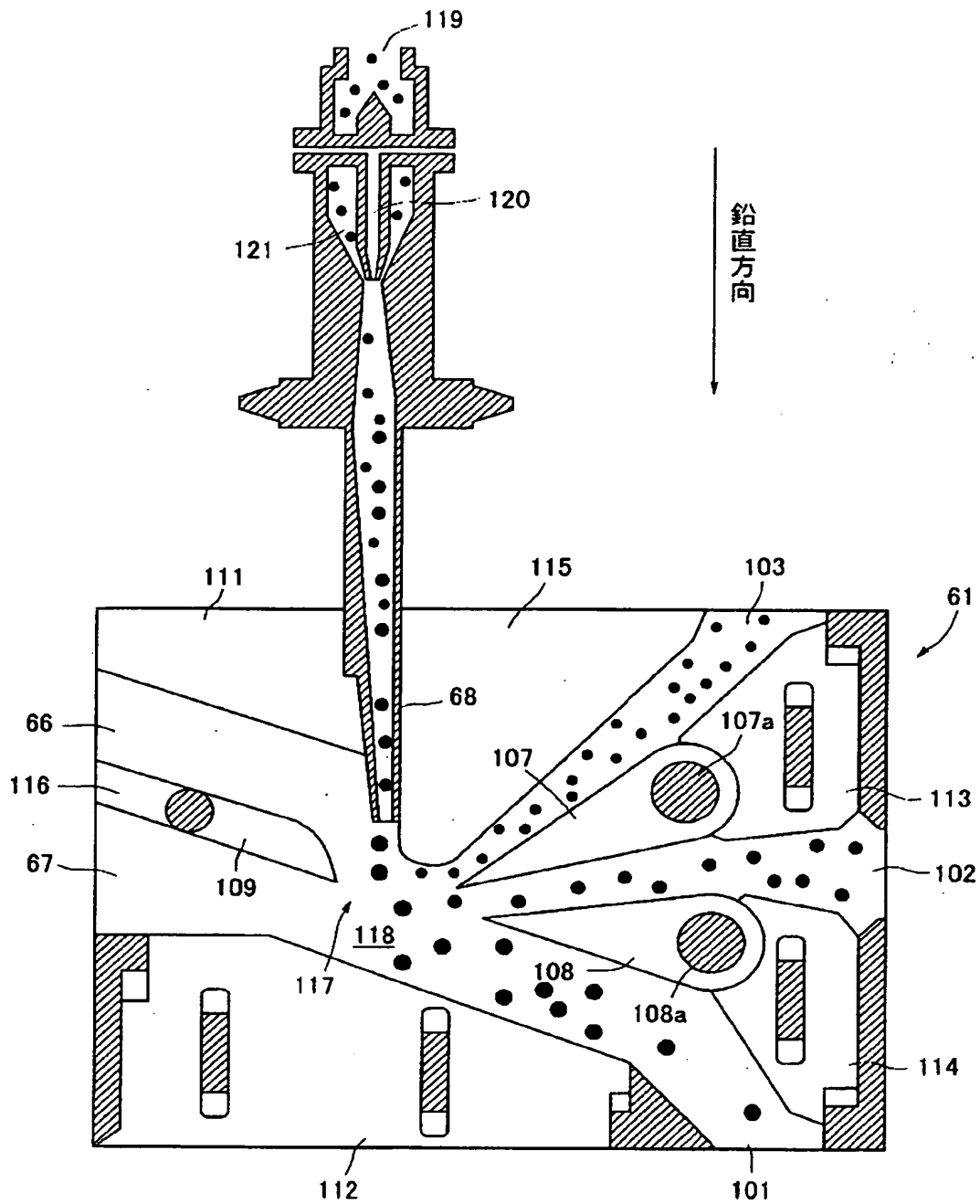
【図 6】



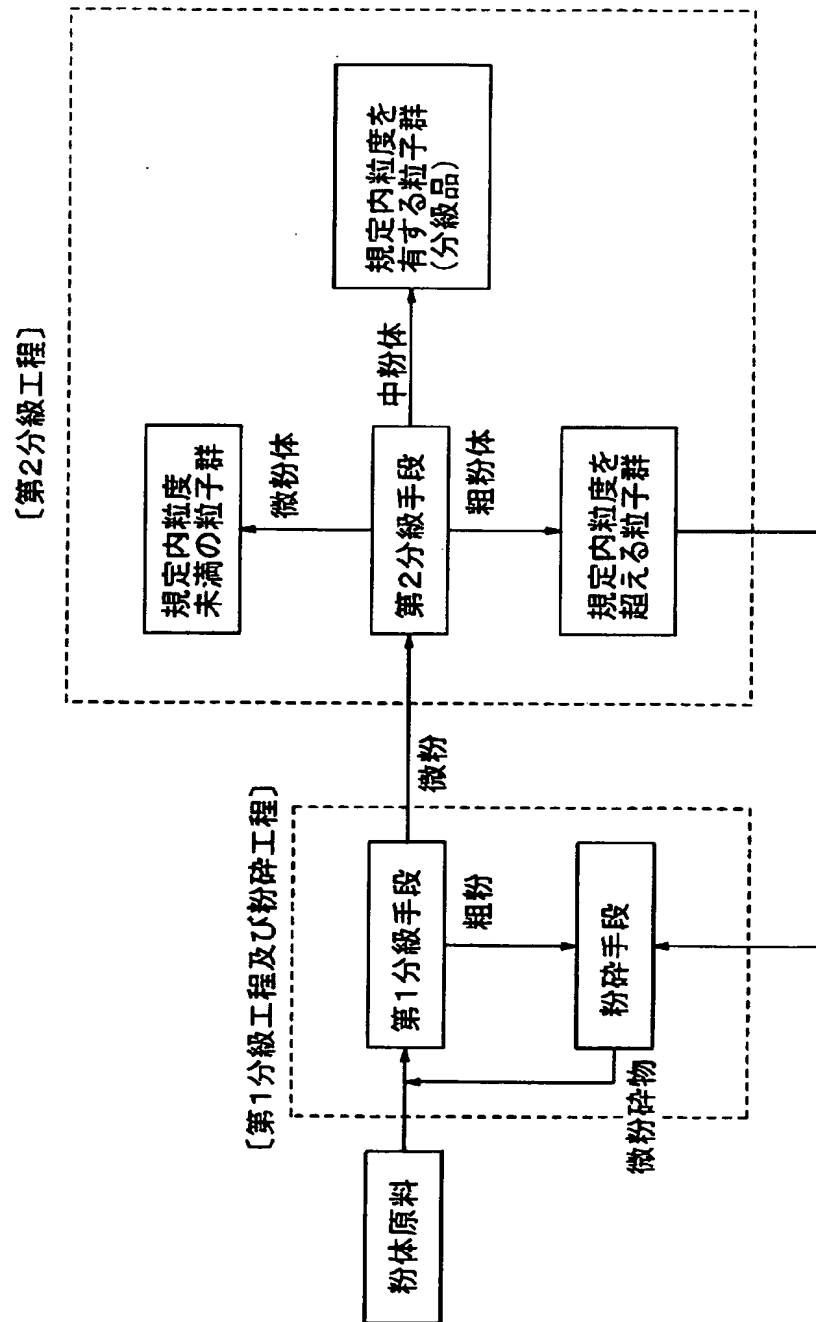
【図 7】



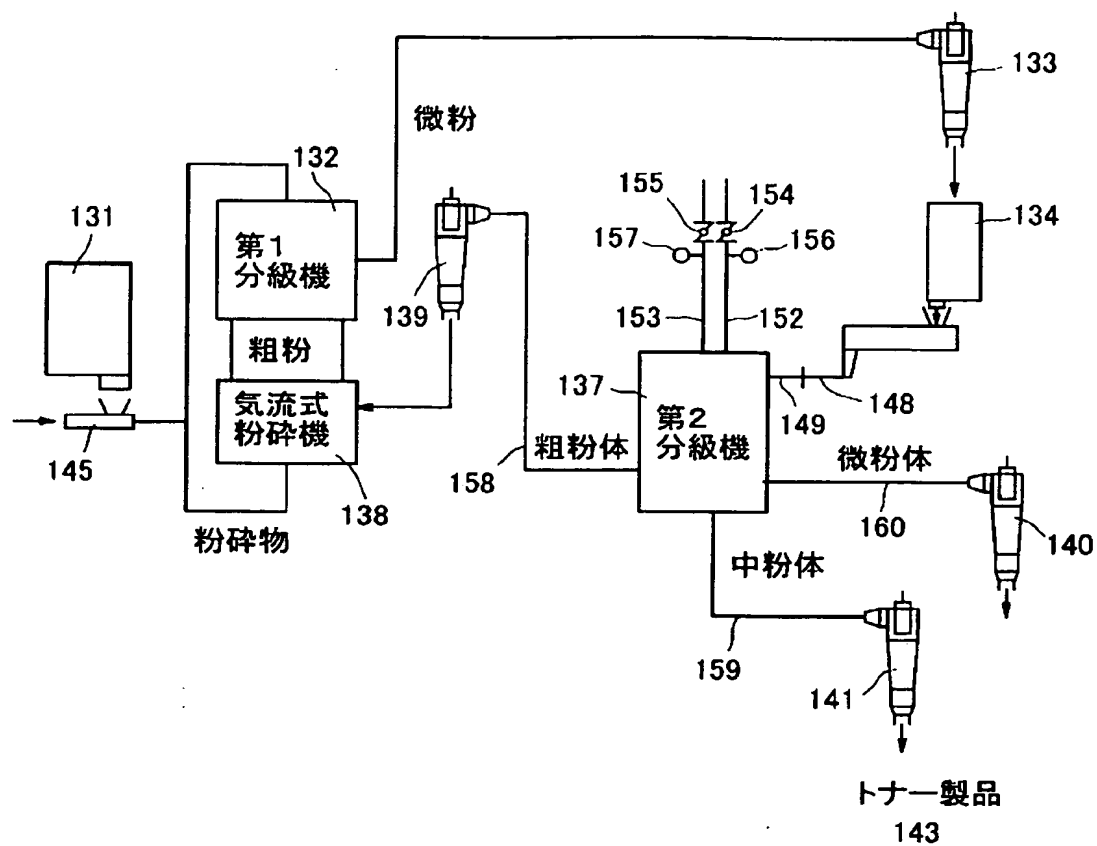
【図 8】



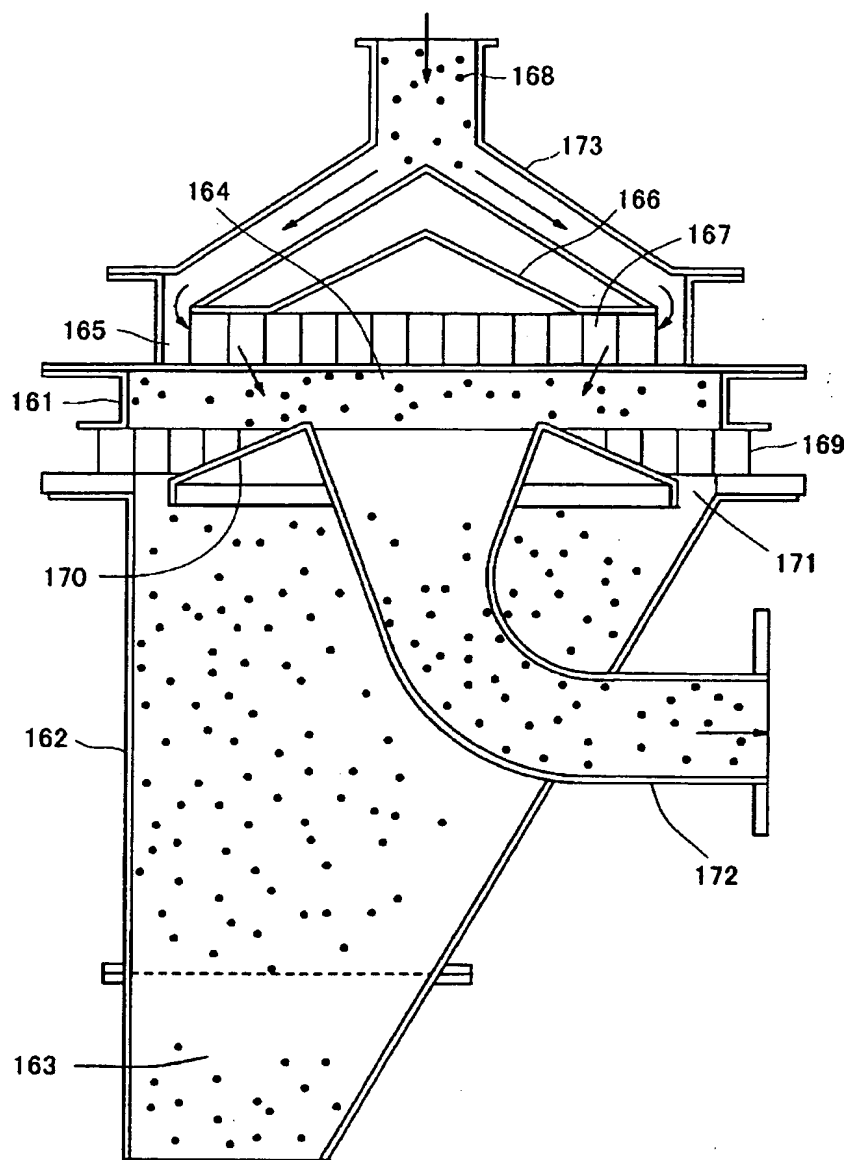
【図 9】



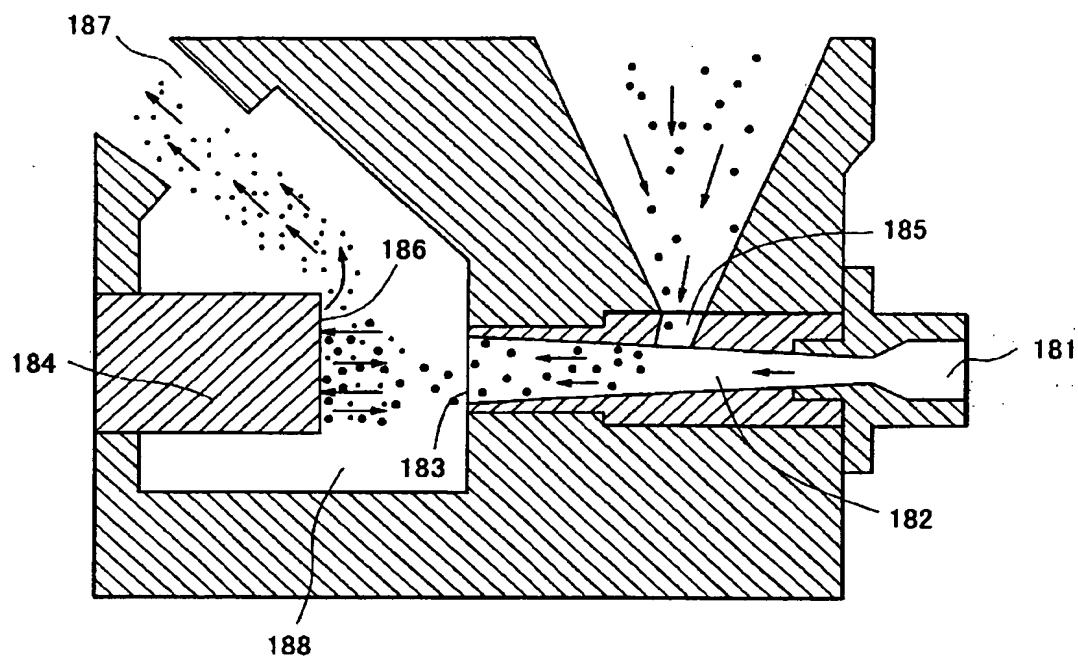
【図 10】



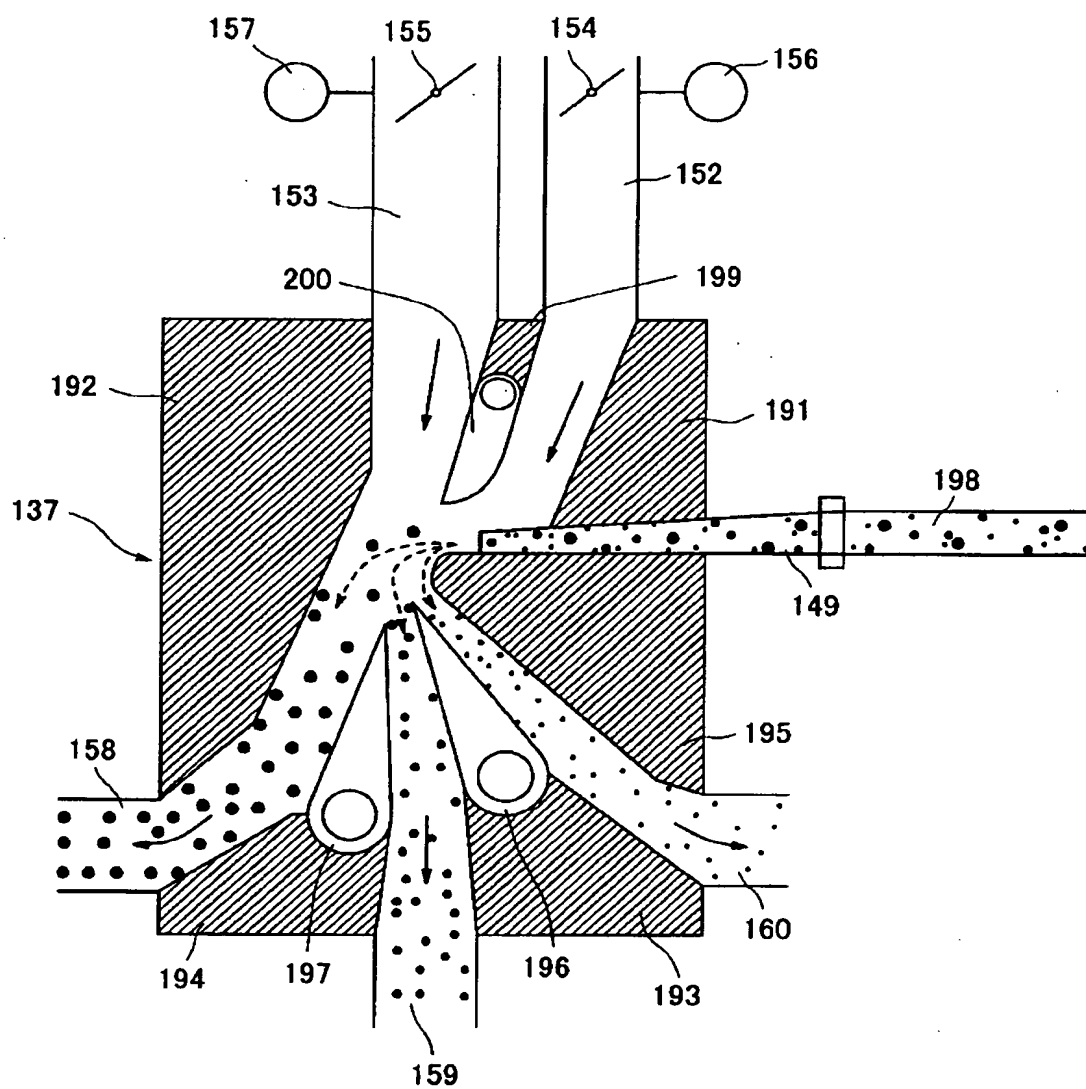
【図 11】



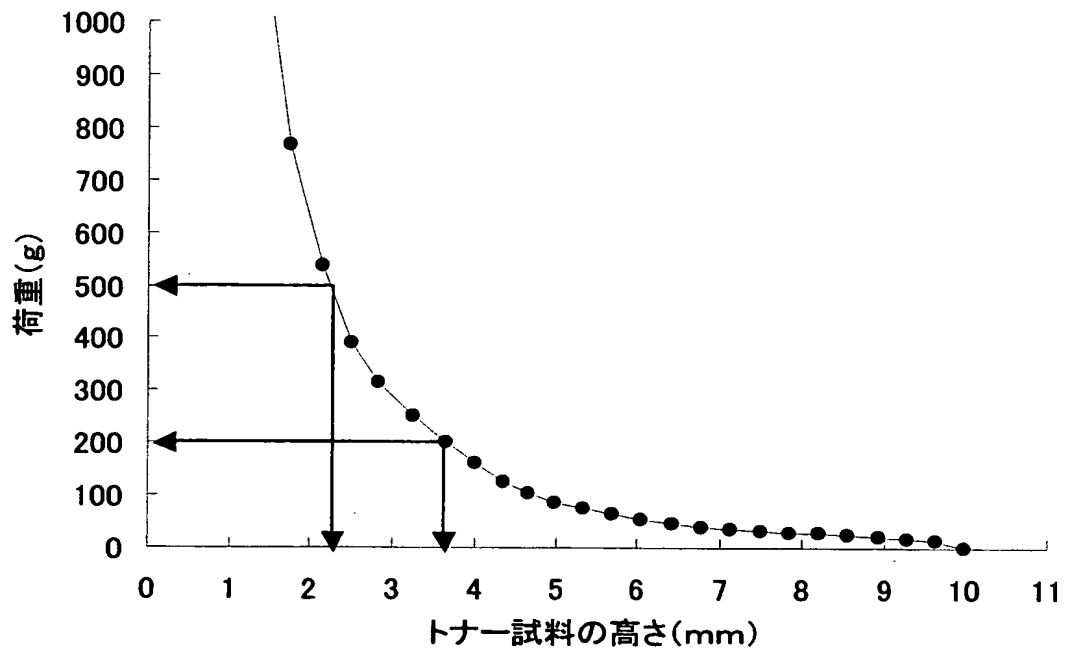
【図 12】



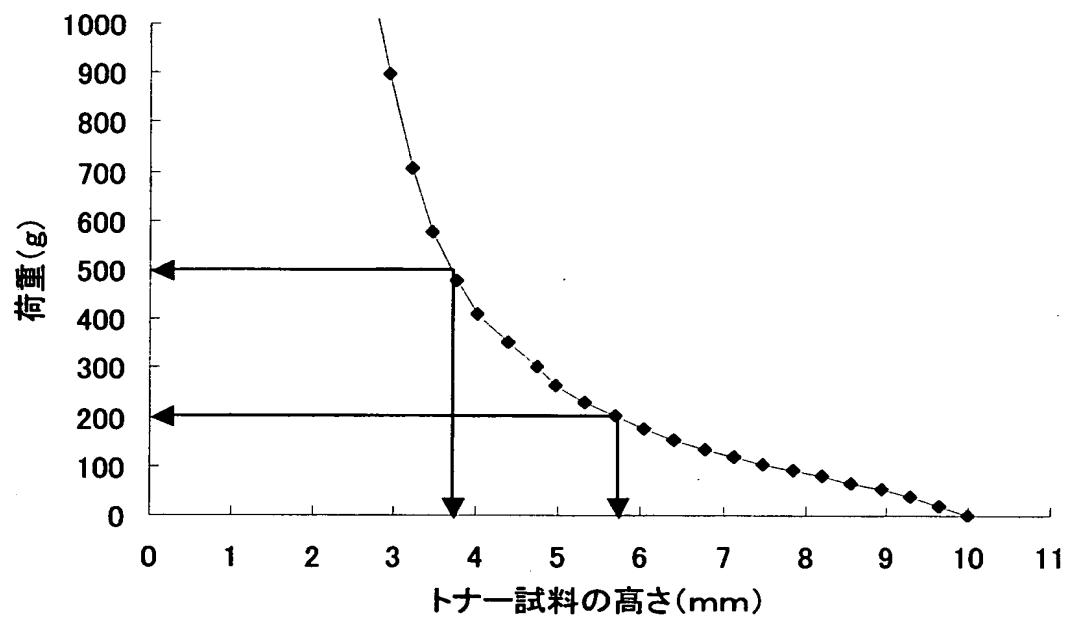
【図 13】



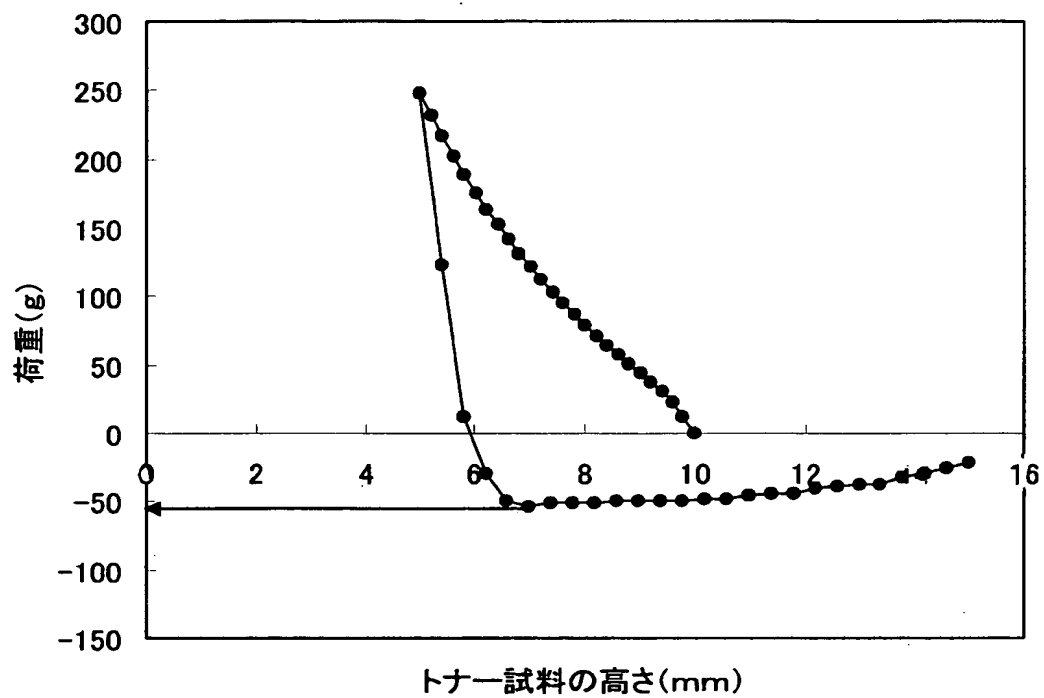
【図 14】



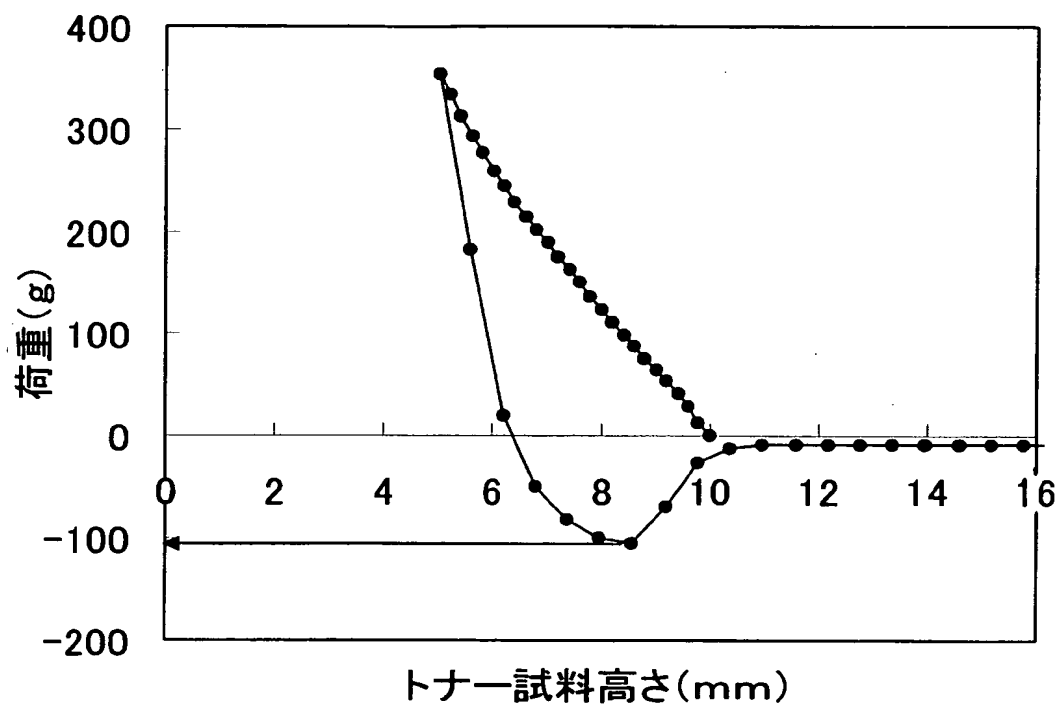
【図 15】



【図 16】



【図 17】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着において、オフセットの発生が抑制されているトナーであり、かつ、OHP定着画像の透明性に優れているトナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、

(a) トナーの温度120℃における200gの荷重を加えた際の変形量(R₂₀₀)が45～75%であり、

(b) トナーの温度120℃における500gの荷重を加えた際の変形量(R₅₀₀)が65～85%であることを特徴とするトナー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 1 8 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社